ing. E. TONCA

Indrumatorul laborantului CHIMIST

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti, 196

Cartea [illegible] prinde o exp[illegible] nivele mediu, a metodelor și operațiil[illegible] bo[illegible] toarelor cu specific chimi[illegible] al general și metode de anal[illegible] cantitativă, chimică și fizi[illegible] chimică. De asemenea se descriu operațiile practice de [illegible] borator cu substanțe solide, lichide și cu gaze, dîndu[illegible] acolo unde este cazul, și exemple numerice.

Cartea se adresează laboranților și tehnicienilor chimiști, putînd fi folosită, pentru inițiere, și de studenții facultăților de chimie și de chimie industrială.

Redact[illegible] CA
[illegible] ESCU MARI.

Dat la cul[illegible] 7.1962. [illegible] de tipar: 17.[illegible]62. Apa[illegible] rut 1962. T[illegible] B[illegible] Hîrtie [illegible] nivelin[illegible] de 65 g/m[illegible] editorial[illegible] Coli d[illegible] tipar 22,25. [illegible] mari 54[illegible]

Tiparul ex[illegible] la Întreprindere[illegible] Poligrafică [illegible] 8. – R.P.I

PREFAȚA

Industria chimică a cunoscut în anii puterii populare o dezvoltare fără precedent în țara noastră. În cadrul planului șesenal de industrializare socialistă a țării s-au pus bazele industriei noastre chimice moderne practic inexistente în regimul burghezo-moșieresc.

Congresul al III-lea al Partidului a stabilit sarcini deosebit de importante pentru dezvoltarea în ritm rapid a industriei chimice. O cincime din fondurile de investiții destinate dezvoltării industriei sînt alocate industriei chimice. Pînă în anul 1965 se vor construi și vor intra în funcțiune 22 de combinate și uzine chimice noi, se vor construi 21 de secții noi de fabricație în uzinele existente, se va dezvolta capacitatea de producție la 28 de instalații chimice.

Sarcinile trasate prin Directivele Congresului al III-lea al P.M.R., în legătură cu ritmul de dezvoltare a industriei chimice și cu introducerea tehnicii noi, impun tuturor lucrătorilor din sectorul chimic ridicarea continuă a nivelului tehnic-profesional, precum și dezvoltarea spiritului de inițiativă. Lucrarea de față, adresîndu-se laboranților chimiști și, în general, personalului de laborator cu calificare medie, urmărește în primul rînd să ușureze munca practică a acestora și, în al doilea rînd, să contribuie la dezvoltarea inițiativei lor personale. În cadrul sarcinilor care îi revin, laborantul trebuie să acționeze nu numai în virtutea unor deprinderi acumulate în timp, ci trebuie să se orienteze în activitatea sa folosind și literatura de specialitate, care îi dezvoltă capacitatea de înțelegere a fenomenelor, dezvoltîndu-i totodată siguranța și inițiativa în lucru.

Fără să fie o culegere de rețete și de norme, lucrarea încearcă să orienteze pe laborant în diferite operații care se efectuează în cadrul laboratoarelor de uzină sau de cercetare.

În primele trei capitole se dau indicații de calcul general și de analiză chimică cantitativă, prezentîndu-se totodată principalele metode fizico-chimice de analiză, a căror importanță este din ce în ce mai mare.

Capitolele următoare se referă la operații practice de laborator cu solide, lichide și gaze. Pentru o mai bună înțelegere, expunerea este însoțită, acolo unde este cazul, de exemple numerice.

Prin conținutul și prin modul de prezentare, lucrarea încearcă să răspundă necesităților izvorîte din munca practică, din ce în ce mai complexă, a laboranților chimiști.

AUTORII

TABLA DE MATERII

Partea întîi

ELEMENTE DE CALCUL ȘI PRINCIPII GENERALE DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

Capitolul I. *Elemente de calcul folosite în operațiile curente de laborator* 10

1. Noțiuni introductive 10
2. Calculul stoechiometric 13
3. Aplicații ale calculului stoechiometric 15
   a. Calculul cantităților de reactanți necesare pentru obținerea diferiților compuși chimici 15
   b. Determinarea purității reactanților 16
   c. Determinarea compoziției amestecurilor binare ai căror componenți dau reacții de același tip 16
   d. Determinarea raportului cantitativ dintre reactanți folosind scheme stoechiometrice simplificate 18
4. Concentrația soluțiilor 19
   a. Concentrația procentuală în greutate 20
   b. Fracția molară 21
   c. Raport molar 22
   d. Concentrația soluțiilor exprimată în grame de substanță conținută într-un litru de soluție 23
   e. Normalitatea 23
   f. Molaritatea 25
   g. Molalitatea 26
   h. Diviziunea normală (D. N.) 27
5. Soluții titrate 28
   a. Determinarea factorului unei soluții 29
   b. Calculul concentrației soluțiilor 30
6. Prepararea soluțiilor de diferite concentrații 32
   a. Substanța dizolvată și dizolvantul se pot măsura independent . 32
   b. Substanța dizolvată și dizolvantul se găsesc în amestec (în soluție) 35
7. Probleme de amestec aplicate soluțiilor cu trei componenți . . 41
8. Concentrația amestecurilor de gaze 44
   a. Concentrația procentuală în volume 45
   b. Concentrația procentuală în procente de greutate . . . 45
   c. Fracția molară 46
   d. Raport molar 48
   e. Exprimarea concentrației în grame (sau miligrame) gaz pe metru cub de amestec 48
   Calculul concentrației amestecurilor de gaze 49
9. Prepararea amestecurilor de gaze de diferite concentrații . . . 50
   a. Obținerea amestecurilor de gaze în recipiente sau în gazometre 51
   b. Obținerea amestecurilor de gaze de compoziție dată, în mișcare (pe rețeaua de transport spre locul de utilizare) . . . 53

Capitolul II. *Metode chimice de analiză* 55

A. Analiza gravimetrică 55
Operații folosite în analiza gravimetrică 56
B. Analiza volumetrică 67
Operații și metode folosite în analiza volumetrică 69
1. Metode de oxido-reducere (oxidimetria) 70
a. Permanganatometria 72
b. Iodometria 75
c. Cromatometria 81
d. Bromatometria 82
e. Bromometria 84
f. Alte metode oxidimetrice 86
2. Metoda neutralizării (Acidimetria și alcalimetria) 87
a. Reactivi folosiți în acidimetrie și în alcalimetrie 88
b. Concentrația ionilor de hidrogen, *p*H 89
c. Indicatori de neutralizare 95
d. Soluții tampon 96
e. Efectuarea analizei prin metoda neutralizării 98
3. Metoda precipitării și complexării 99
a. Argentometria 100
b. Complexometria 101
c. Complexonometria 103

Capitolul III. *Metode fizico-chimice de analiză* 106

1. Metode optice 107
a. Colorimetria 107
b. Fotocolorimetria 114
2. Metode electrochimice 116
a. Electrogravimetria 116
b. Metoda electrolizei interne 119
c. Conductometria 121
d. Potențiometria 125
3. Cromatografia 128
a. Clasificarea metodelor cromatografice 130
b. Cromatografia de adsorbție în fază lichidă 131
c. Cromatografia de repartiție gaz-lichid 133
d. Cromatografia de adsorbție în fază gazoasă 136

Partea a doua

TEHNICA OPERAȚIILOR DE LABORATOR

Capitolul IV. *Materiale și ustensile de laborator* 138

1. Sticlăria de laborator 138
a. Operații simple de prelucrare a sticlei 139
b. Vase de sticlă pentru laborator 143
c. Spălarea și uscarea vaselor de laborator 151
d. Vase de laborator rezistente la încălzire 152
2. Ustensile de laborator 153
a. Descrierea principalelor ustensile de laborator 153
b. Dopuri 155
3. Montarea instalațiilor de laborator 156

4. Păstrarea reactivilor și a materialelor 159
a. Păstrarea în depozit 160
b. Păstrarea în laborator 160

Capitolul V. *Tehnica vidului* 163

1. Mijloace de obținere a viduiui 163
2. Măsurarea vidului 167
3. Menținerea constantă a vidului 171

Capitolul VI. *Operații de laborator executate la presiune* . . . 173

1. Aparatura utilizată 174
2. Efectuarea operațiilor în autoclave 175

Capitolul VII. *Incălzirea și răcirea în laborator* 177

A. Incălzirea în laborator 177
1. Incălzirea directă 177
2. Incălzirea indirectă 183
3. Termostatarea 184
B. Răcirea în laborator 187
1. Surse de răcire 187
2. Termostate pentru temperaturi joase (criostate) 189
C. Măsurarea temperaturii 191
1. Termometre cu mercur 191
2. Termometrul electric cu rezistență 192
3. Termoelemente (termocupluri) 193

Capitolul VIII. *Operații cu gaze* 197

1. Aplicații practice ale legilor gazelor 197
a. Calculul cantităților de gaz (luate pentru analiză sau în alte scopuri) 200
b. Determinarea aproximativă a masei moleculare și a compoziției unui amestec de două gaze 201
2. Luarea probelor de gaz 205
Dispozitive pentru luarea probelor 207
3. Măsurarea debitelor de gaz 211
Dispozitive pentru măsurarea debitelor și a volumelor de gaz . 211
Etalonarea rotametrelor și a reometrelor 214
4. Obținerea gazelor în laborator 219
Dispozitive pentru obținerea gazelor 219
5. Uscarea gazelor 221
6. Păstrarea gazelor în laborator 222

Capitolul IX. *Analiza gazelor* 226

A. Dispozitive folosite în analiza gazelor 226
B. Metode de analiză a gazelor 228
C. Metode chimice de analiză 229
1. Metode bazate pe măsurarea sau pe calculul variației de volum (volumometrice 229
a. Analize cu dispozitive în care reacția dintre componentul sau componenții care se determină și reactivii (absorbanții) respectivi este relativ lentă 230
b. Analiza cu dispozitive în care reacția dintre componentul gazos care se analizează și reactivul respectiv este rapidă . . 249

2. Metode bazate pe determinarea în soluție a componenților gazoși absorbiți 254

Capitolul X. *Operații cu lichide, soluții și suspensii* 257

A. Amestecarea și agitarea 257
1. Amestecarea 257
2. Agitarea 261
B. Extracția 262
C. Filtrarea 266
D. Distilarea 271
1. Distilarea simplă 271
Aparatura pentru distilare simplă 272
2. Distilarea fracționată 273
a. Aparatura pentru distilare fracționată 274
b. Prepararea probelor pentru distilare 280
c. Tehnica fracționării în coloană 280
3. Distilarea în vid 283
4. Amestecuri azeotrope 284
5. Antrenarea cu vapori 285
Aparatura utilizată la antrenarea cu vapori de apă 287
E. Determinarea densității lichidelor 289
1. Metoda picnometrului 290
2. Determinarea densității lichidelor prin cîntărirea hidrostatică . 291
3. Determinarea densității lichidelor cu ajutorul plutitorilor liberi . 293
F. Determinarea viscozității 294
1. Măsurarea viscozității dinamice 295
2. Măsurarea viscozității relative 298
3. Măsurarea viscozității cinematice 299
4. Măsurarea viscozității convenționale 301
G. Determinarea punctului de fierbere 302
H. Determinarea indicelui de refracție 304

Capitolul XI. *Lucrări cu substanțe solide* 311

1. Mărunțirea și sortarea 311
2. Uscarea substanțelor solide 312
3. Determinarea umidității substanțelor solide 312
4. Determinarea densității corpurilor solide 313
5. Determinarea punctului de topire 314

Capitolul XII. *Tehnica securității muncii în laboratoarele de chimie* . 319

1. Accidente posibile în laboratoare 319
a. Intoxicații 319
b. Arsuri 320
c. Traumatisme 320
d. Electrocutare 320
2. Măsuri de protecție 321
a. Protecția personală 322
b. Manipularea corectă a utilajului 323
c. Manipularea substanțelor chimice 325
3. Trusa medicală de laborator și măsuri de prim-ajutor . . . 327
a. Trusa medicală 327
b. Măsuri de prim-ajutor 328
Anexe 329
Bibliografie 356

PARTEA INTII

ELEMENTE DE CALCUL ȘI PRINCIPII GENERALE DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

Analiza cantitativă are drept scop determinarea exactă a cantităților diferitelor elemente sau a diferiților compuși chimici conținuți într-o cantitate oarecare de substanță sau de amestec de substanțe. De exemplu, cu ajutorul analizei cantitative se poate determina compoziția procentuală a unui aliaj, concentrația unei soluții etc.

Metodele folosite în analiza cantitativă sînt numeroase. Pentru ușurința studiului, ele pot fi grupate în mod convențional în două mari categorii: metode chimice și metode fizico-chimice.

Metodele chimice de analiză se bazează pe reacții chimice, specifice elementului sau substanței care se determină.

Metodele fizico-chimice de analiză au la bază anumite proprietăți fizice și chimice ale substanțelor care se determină. De multe ori, proprietatea fizică specifică pe care se bazează determinarea apare în urma unei reacții chimice (de exemplu apariția culorii etc.). În cele ce urmează se va adopta următoarea clasificare a metodelor de analiză.

Metode chimice: 1) metode de analiză gravimetrică; 2) metode de analiză volumetrică.

Metode fizico-chimice: 1) metode optice; 2) metode electrochimice; 3) alte metode.

Analiza gazelor, care folosește atît metode chimice cît și metode fizice, va fi tratată într-un capitol special.

Efectuarea operațiilor legate de analiza chimică presupune cunoașterea unor noțiuni de calcul stoechiometric care să permită prepararea reactivilor necesari, folosirea corectă a acestora, calcularea rezultatelor analizelor etc. De aceea, expunerea se va face în ordinea următoare:

— Elemente de calcul.
— Metode chimice de analiză.
— Metode fizico-chimice de analiză.

CAPITOLUL I

ELEMENTE DE CALCUL FOLOSITE ÎN OPERAȚIILE CURENTE DE LABORATOR

1. Noțiuni introductive

Executarea corectă a diferitelor calcule și lucrări de laborator este condiționată, în primul rînd, de cunoașterea principalelor noțiuni care stau la baza acestora. Aceste noțiuni permit înțelegerea modului în care diferitele transformări chimice sau fizice pot fi apreciate cantitativ (calculate).

E l e m e n t c h i m i c. Se numesc elemente chimice substanțele simple care nu pot fi descompuse în substanțe mai simple prin nici o operație chimică.

Orice element chimic este format din atomi de același fel. Unele elemente sînt formate dintr-un singur atom (elemente monoatomice), cum sînt zincul (Zn), magneziul (Mg), argonul (Ar) etc. Alte elemente sînt formate din doi atomi de același fel (elemente biatomice), cum sînt azotul (N_2), clorul (Cl_2), oxigenul (O_2) etc. Există și elemente formate din mai mulți atomi de același fel (elemente poliatomice). Astfel, sulful în stare de vapori poate exista (la diferite temperaturi) sub formă de doi, patru, șase sau opt atomi (de sulf).

Fiecare element se reprezintă printr-un simbol compus dintr-o literă sau două ; de exemplu : hidrogenul (H), oxigenul (O), clorul (Cl), zincul (Zn), sulful (S) etc. Toate elementele cunoscute, reprezentate prin simbolurile lor, sînt trecute în tabloul sistemului periodic al lui Mendeleev (v. anexa 1).

C o m p u s c h i m i c. Se numesc compuși chimici substanțele formate prin combinarea, în anumite proporții, a două sau a mai multor elemente chimice. Compusul chimic rezultat are proprietăți diferite de ale elementelor care îl compun.

Orice compus chimic se reprezintă printr-o formulă chimică ; de exemplu : oxidul de magneziu (MgO), sulfura de zinc (ZnS), acidul clorhidric (HCl), hidroxidul de potasiu (KOH) etc.

Atom, moleculă. Din cele de mai sus rezultă că elementele chimice pot fi formate din doi sau din mai mulți atomi de aceiași fel (H_2, Cl_2 etc.), iar compușii chimici, din doi sau din mai mulți atomi diferiți (H_2O, ZnS, KOH etc.).

Prin unirea (în anumite condiții și după anumite reguli) a doi sau a mai multor atomi de același fel, sau diferiți, rezultă molecule chimice.

Masă atomică și masă moleculară. Atomii diferitelor elemente chimice se deosebesc între ei prin proprietățile lor fizice și chimice. Una dintre proprietățile importante ale atomilor este masa lor. Masele atomice ale diferitelor elemente sînt calculate și trecute în tabloul sistemului periodic al lui Mendeleev. Astfel, masa atomică a oxigenului (O) este 16,00, a zincului (Zn) este 65,38, a sulfului (S) este 32,06 etc.

Masa moleculară reprezintă suma maselor atomilor care intră în compoziția moleculei. Astfel, masa moleculară a hidrogenului (H_2) este $2\times1{,}008=2{,}016$; a oxigenului (O_2) este $2\times16{,}00=32$; a oxidului de aluminiu (Al_2O_3) este $2\times26{,}97+3\times16{,}00=101{,}94$ etc.

Masele atomice și moleculare se notează cu litera *M*, urmată de indicele respectiv. De exemplu, masa moleculară a hidrogenului (M_{H_2}); masa moleculară a acidului clorhidric (M_{HCl}) etc.

Atom-gram, moleculă-gram. Masa atomică a elementelor, exprimată în grame, se numește atom-gram. De exemplu, un atom-gram de hidrogen reprezintă 1,008 g; un atom-gram de oxigen reprezintă 16,00 g etc.

Masa moleculară, exprimată în grame, se numește moleculă-gram sau, prescurtat, mol. Astfel, un mol de hidrogen reprezintă 2,016 g; un mol de oxid de aluminiu, 101,94 g etc.

Volum molecular. O moleculă-gram (un mol) din orice substanță chimică, aflată în stare de gaz, ocupă un volum bine determinat, numit volum molecular sau molar. Dacă se măsoară acest volum în condiții normale, adică la temperatura de 0 °C și presiunea de 760 mm Hg, valoarea lui este, practic, aceeași pentru toate gazele, și anume 22,41 *).

Masă echivalentă, echivalent-gram. Masa echivalentă poate fi definită formal ca fiind cantitatea de substanță care se combină cu un atom de hidrogen sau care este echivalentă cu un atom de hidrogen **).

*) Există și mici abateri de la această valoare. Astfel, bioxidul de sulf (SO_2) are volum molar, în condiții normale, 21,9 l. Pentru calcule foarte exacte, acest lucru trebuie luat în considerație.

**) În unele cazuri, determinarea masei echivalente se face după alte criterii, despre care va fi vorba în cuprinsul lucrării.

Pentru aflarea masei echivalente a elementelor se procedează practic în felul următor :

Se scrie un compus chimic care conține elementul respectiv (combinat fie direct cu hidrogenul, fie cu alte elemente). Se calculează, direct sau indirect, masa elementului respectiv, echivalentă cu masa unui atom de hidrogen. Astfel, pentru a afla masa echivalentă a clorului, a zincului, a aluminiului, se scriu compușii oarecare ai acestor elemente, de exemplu : HCl, $ZnCl_2$, Al_2O_3.

Se vede că, în compusul HCl, un atom de clor este echivalent cu un atom de hidrogen. Masa echivalentă a clorului este deci egală cu masa atomică a clorului împărțită la unu, adică 35,5 : 1.

În compusul $ZnCl_2$, un atom de zinc este echivalent cu doi atomi de clor ; deci, indirect, cu doi atomi de hidrogen. Masa echivalentă a zincului este deci egală cu masa atomică împărțită la doi, adică 65,38 : 2 = 32,69.

În compusul Al_2O_3, doi atomi de aluminiu sînt echivalenți cu trei atomi de oxigen ; deci, indirect, cu $3 \times 2 = 6$ atomi de hidrogen (un atom de oxigen este echivalent cu doi atomi de hidrogen). Dacă doi atomi de aluminiu sînt echivalenți cu șase atomi de hidrogen, un atom de aluminiu este echivalent cu trei atomi de hidrogen și deci masa atomică a aluminiului este $26,97 : 3 = 8,99 \approx 9$.

Pentru calculul masei echivalente a compușilor chimici, de exemplu a acizilor, a bazelor și a sărurilor, se procedează, practic, în mod similar. De exemplu, masele echivalente ale acizilor clorhidric (HCl), sulfuric (H_2SO_4), sulfatului de sodiu (Na_2SO_4), hidroxidului de aluminiu $Al(OH)_3$ sînt, respectiv, $M_{HCl} : 1 = 36,5 : 1 = 36,5$; $M_{H_2SO_4} : 2 = 98 : 2 = 49$; $M_{Na_2SO_4} : 2 = 142 : 2 = 71$; $M_{Al(OH)_3} : 3 = 76 : 3 = 25,3$, unde M_{HCl}, $M_{H_2SO_4}$, $M_{Na_2SO_4}$, $M_{Al(OH)_3}$ sînt, respectiv, masele moleculare ale compușilor de mai sus.

Masa echivalentă se notează cu E, urmată de indicele respectiv, de exemplu : E_{HCl}, $E_{Na_2SO_4}$ etc.

Masa echivalentă, exprimată în grame, se numește echivalent-gram. De exemplu, un echivalent-gram de HCl reprezintă 36,5 g ; un echivalent-gram de H_2SO_4 reprezintă 49 g etc.

Observație. În unele cazuri, masa echivalentă nu poate fi determinată pe baza indicațiilor date mai înainte ; de exemplu, masa echivalentă a permanganatului de potasiu ($KMnO_4$), a bicromatului de potasiu ($K_2Cr_2O_7$) etc. se determină pe baza altor criterii, care vor fi expuse detaliat în cuprinsul lucrării.

Ecuație chimică. Ecuațiile chimice sînt reprezentări cantitative ale reacțiilor chimice. De exemplu, reacția chimică ce

se produce între magneziu și oxigen, la arderea magneziului în aer, se scrie astfel :

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

adică din doi atomi de magneziu + o moleculă de oxigen rezultă două molecule de oxid de magneziu ; sau, în grame,

$$(2\times 24{,}3)\,g + (2\times 16)\,g = 2(24{,}3+16)\,g.$$

Ecuațiile chimice stau la baza calculului stoechiometric.

2. Calculul stoechiometric

Noțiuni de calcul stoechiometric. Calculul stoechiometric se efectuează în scopul de a determina cantitățile de elemente sau de compuși chimici care reacționează între ei pentru a da alți compuși.

Aceste cantități se calculează în unități de masă (grame, kilograme etc.). Dacă compușii chimici care reacționează între ei sau care rezultă din reacție sînt gaze, calculul se poate face și în unități de volum (mililitri, litri, metri cubi etc.).

Orice calcul stoechiometric se efectuează în modul următor :

a) Se scrie ecuația chimică.

b) Se calculează masele sau volumele molare ale compușilor chimici care intră în reacție și ale celor care rezultă din reacție.

c) Cu ajutorul datelor astfel obținute se rezolvă orice problemă concretă, folosind regula de trei simplă.

Exemplul 1. Să se calculeze cantitățile de zinc (Zn) și acid clorhidric (HCl) necesare pentru prepararea a 13,5 l hidrogen (H_2).

Calculul

a) Se scrie ecuația chimică dintre zinc și acid clorhidric :

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

adică un atom de zinc + două molecule de acid clorhidric = o moleculă de clorură de zinc + o moleculă de hidrogen.

b) Se calculează masele moleculare (în grame) și volumele moleculare (în litri) ale reactanților.

În cazul problemei date, rezultă :

1 atom-gram Zn are masa 65,4 g ;

2 moli HCl au masa $2\times(1+35{,}5) = 73$ g ;

1 mol $ZnCl_2$ are masa $65{,}4 + 2\times 35{,}5 = 136{,}4$ g ;

1 mol H_2 are masa $2\times 1 = 2$ g

și ocupă, în condiții normale, 22,4 l.

c) Se aplică regula de trei simplă *):

Prepararea a 22,4 l H_2 necesită 65,4 g Zn,
respectiv 73 g HCl.

Prepararea a 13,5 l H_2 necesită x g Zn,
respectiv x' g HCl,

de unde:

$$x = \frac{13,5}{22,4} 65,4 = 39,4 \text{ g Zn},$$

$$x' = \frac{13,5}{22,4} 73 = 44 \text{ g HCl}.$$

Exemplul 2. Să se calculeze cantitatea de acid sulfuric necesară pentru neutralizarea unei soluții care conține 11,2 g hidroxid de sodiu.

Calculul

a) Se scrie reacția:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

b) Se calculează masele moleculare ale reactanților, în grame:

2 moli NaOH au masa $2 \times (23 + 16 + 1) = 80$ g;
1 mol H_2SO_4 are masa $(2 \times 1) + 32 + (4 \times 16) = 98$ g.

c) Se aplică regula de trei simplă:

80 g NaOH sînt neutralizate de 98 g H_2SO_4
11,2 g NaOH vor fi neutralizate de x g H_2SO_4

$$x = \frac{11,2}{80} 98 = 13,72 \text{ g } H_2SO_4.$$

O b s e r v a ț i e. În exemplele care urmează, dată fiind simplitatea acestor calcule, ele vor fi scrise într-o formă restrînsă, și anume:

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$(2 \times 40) \text{ g} + 98 \text{ g} = 142 \text{ g} + (2 \times 18) \text{ g}$$

2×40 g NaOH necesită 98 g H_2SO_4

11,2 g NaOH vor necesita $\frac{11,2}{2 \times 40} 98 = 13,72$ g H_2SO_4.

*) Precizia calculelor este cea obținută cu ajutorul riglei de calcul.

3. Aplicații ale calculului stoechiometric

Se poate afirma că, practic, nu există operație de laborator care să nu necesite calcule stoechiometrice. Fără acest calcul, cele mai simple, ca și cele mai perfecționate analize chimice, sînt de neconceput.

Cîteva exemple mai reprezentative vor ilustra acest lucru.

a. *Calculul cantităților de reactanți necesare pentru obținerea diferiților compuși chimici*

Exemplul 3. Să se calculeze cantitățile de acid azotic și de cupru necesare pentru obținerea a 93,8 g azotat de cupru. Ce cantitate de oxid de azot se degajă din reacție, dacă pentru realizarea acestei reacții se folosește o soluție 50% de acid azotic în greutate*) și cupru cu puritatea de 99%.

Calculul

Se scrie ecuația:

$$8\,HNO_3 + 3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$8\times 63\,g + 3\times 63{,}5\,g = 3\times 187{,}5\,g + 2\times 30\,g + 4\times 18$$

$$(2\times 22{,}4\,l)$$

Se notează cu A raportul dintre cantitatea de azotat de cupru, în grame, care trebuie obținută, și cantitatea de azotat de cupru care rezultă din reacția stoechiometrică:

$$A = \frac{93{,}8}{3\times 187{,}5} = 0{,}166.$$

Rezultă:

$3\times 187{,}5$ g $Cu(NO_3)_2$ necesită 8×63 g HNO_3 100%,
respectiv $3\times 63{,}5$ g Cu 100%,
se degajă $2\times 22{,}4$ l NO în condiții normale;

93,8 g $Cu(NO_3)_2$ necesită $8\times 63\,A = 8\times 63\times 0{,}166 = 84$ g HNO_3 100%,
respectiv $3\times 63{,}5\,A = 3\times 63{,}5\times 0{,}166 = 31{,}7$ g Cu 100%,
se degajă $2\times 22{,}4\,A = 2\times 22{,}4\times 0{,}166 = 7{,}45$ l NO în condiții normale,

$$\frac{84}{0{,}5} = 168\text{ g } HNO_3 \text{ soluție } 50\%$$

$$\frac{31{,}7}{0{,}99} = 32\text{ g Cu cu puritatea } 99\%.$$

*) Atunci cînd lîngă semnul % nu există altă specificație, el reprezintă procente în greutate.

b. *Determinarea purității reactanților*

Exemplul 4. În laborator se găsește carbonat de calciu cu puritatea necunoscută. Să se determine puritatea aproximativă a acestuia.

Se procedează în felul următor:

— se cîntărește o cantitate oarecare de carbonat de calciu, de exemplu 0,5 g;

— se tratează carbonatul de calciu cu o soluție de acid clorhidric în exces, folosind în acest scop un dispozitiv simplu (concentrația soluției de acid clorhidric este de aproximativ 22%);

— se măsoară cu o biuretă gradată volumul de bioxid de carbon degajat. Fie 0,110 l acest volum în cazul considerat.

Calculul

Se scrie ecuația:

$$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O$$

$$100\,g + 2\times 36{,}5\,g = 44 + 111 + 18$$

$$(22{,}4\,l)$$

Rezultă:

100 g $CaCO_3$ pur generează 22,4 l CO_2 în condiții normale și necesită $2\times 36{,}5$ g HCl 100%;

0,5 g $CaCO_3$ pur generează $22{,}4\,\frac{0{,}5}{100} = 0{,}112\,l$ CO_2 în condiții normale

și necesită $2\times 36{,}5\,\frac{0{,}5}{100} = 0{,}365$ g HCl 100%

respectiv $\frac{0{,}365}{0{,}22} = 1{,}66$ g HCl soluție 22%.

Deci:

$$\%\,CaCO_3 = \frac{\text{volumul } CO_2 \text{ măsurat în biuretă și adus în condiții normale}}{\text{volumul } CO_2 \text{ calculat stoechiometric}}\,100.$$

Dacă temperatura și presiunea de lucru au fost, respectiv, 20°C și 755 mm Hg, rezultă:

$$\%CaCO_3 = \frac{0{,}110\,\frac{273}{293}\cdot\frac{755}{760}}{0{,}112}\,100 = \frac{0{,}102}{0{,}112}\cdot 100 = 91.$$

c. *Determinarea compoziției amestecurilor binare ai căror componenți dau reacții de același tip*

Exemplul 5. În laborator există un amestec de clorură de sodiu și clorură de potasiu în proporție necunoscută. Să se determine compoziția procentuală a celor două cloruri din amestec.

Se procedează în felul următor :

— se cîntărește o cantitate oarecare din amestecul celor două săruri, de exemplu 0,299 g ;

— se dizolvă amestecul într-o cantitate oarecare de apă distilată ;

— se tratează soluția obținută cu o soluție de azotat de argint, pînă cînd în lichidul limpede obținut prin decantare încetează formarea unui precipitat la adăugarea unei mici porțiuni din soluția de azotat de argint ;

— se spală precipitatul de clorură de argint cu apă distilată și se usucă pînă la greutate constantă ;

— se cîntărește precipitatul de clorură de argint. Fie 0,690 g greutatea acestuia în cazul considerat *).

Calculul

Se scriu ecuațiile :

$$\underset{58,5}{NaCl} + AgNO_3 = \underset{143}{AgCl} + NaNO_3$$

$$\underset{74,5}{KCl} + AgNO_3 = \underset{143}{AgCl} + KNO_3$$

Se folosesc notațiile :

x și y — cantitățile (în grame) de NaCl, respectiv de KCl, în proba cîntărită ;

a și b — rapoartele dintre greutățile moleculare ale AgCl și NaCl, respectiv KCl ;

α și β — cantitățile (în grame) de AgCl rezultate din reacția $AgNO_3$ cu NaCl, respectiv cu KCl, din amestecul cîntărit.

Conform notațiilor, rezultă :

M_{AgCl}, M_{NaCl}, M_{KCl} — masele moleculare (în grame) ale clorurilor de argint, de sodiu și de potasiu ;

$$a = \frac{M_{AgCl}}{M_{NaCl}} = \frac{143}{58,5} = 2,45 ; \qquad b = \frac{M_{AgCl}}{M_{KCl}} = \frac{143}{74,5} = 1,92 ;$$

$$\alpha = 2,45\ x ; \quad \beta = 1,92\ y.$$

Se pot scrie ecuațiile :

$$x + y = 0,299 \qquad (1)$$

$$2,45\ x + 1,92\ y = 0,690. \qquad (2)$$

---

*) Cantitatea de clorură de argint formată se poate determina exact folosind soluții titrate de azotat de argint. In acest caz nu mai sînt necesare operațiile de filtrare, spălare, uscare și cîntărire. Sfîrșitul titrării se poate determina potențiometric (v. Cap. III).

Prin rezolvarea sistemului, se obțin:

$$x=0{,}215\ ;\ y=0{,}084.$$

Compoziția procentuală a amestecului de săruri este:

$$\%NaCl=\frac{x}{x+y}\,100=\frac{0{,}215}{0{,}299}\,100=72$$

$$\%KCl=\frac{y}{x+y}\,100=\frac{0{,}084}{0{,}299}\,100=28.$$

Observație. Metoda poate fi folosită numai în cazul amestecurilor chimic pure.

d. *Determinarea raportului cantitativ dintre reactanți folosind scheme stoechiometrice simplificate*

Exemplul 6. Pentru determinarea conținutului în clorură ferică al unei soluții s-a luat din aceasta un volum de 50 ml, la care s-a adăugat amoniac. După calcinarea hidroxidului feric format au rezultat 0,3201 g oxid feric.

Să se determine cantitatea de clorură ferică dintr-un litru de soluție.

Să se rezolve problema folosind aceleași date, considerînd însă că în locul clorurii ferice este sulfat feric.

Calculul

Se scriu ecuațiile:

$$\underset{162{,}5}{FeCl_3}+3NH_4OH=\underset{107}{Fe(OH)_3}+3NH_4Cl$$

$$\underset{2\times 107}{2Fe(OH)_3}\xrightarrow{\text{calcinare}}\underset{160}{Fe_2O_3}+3H_2O$$

Înlocuind cu date numerice, rezultă:

160 g Fe_2O_3 se obțin din 2×107 g $Fe(OH)_3$

0,3201 g Fe_2O_3 se obțin din $2\times 107\,\frac{0{,}3201}{160}=0{,}428$ g $Fe(OH)_3$

107 g $Fe(OH)_3$ se obțin din 162,5 g $FeCl_3$

0,428 g $Fe(OH)_3$ se obțin din $162{,}5\,\frac{0{,}428}{107}=0{,}650$ g $FeCl_3$.

Dacă 50 ml soluție conțin 0,650 g $FeCl_3$

1000 ml soluție conțin $0{,}650\,\frac{1000}{50}=13$ g $FeCl_3$.

Deci conținutul în $FeCl_3$ al soluției este de 13 g/l.

Observaţie. Problemele de amestec cu trei componenţi se rezolvă mult mai repede şi mai comod pe cale grafică. Metoda grafică mai prezintă şi avantajul că permite să se observe repede dacă problema se poate rezolva şi între ce limite.

Exemplul 32. Să se rezolve problema de mai sus prin metoda grafică.

Problemele de amestec cu trei componenţi se rezolvă grafic folosindu-se, pentru reprezentarea compoziţiei soluţiilor care se amestecă, un triunghi echilateral (numit şi triunghiul lui Gibbs), reprezentat în fig. 1.

Vîrfurile triunghiului reprezintă compuşii în stare pură (100%) care formează amestecul (în cazul dat, H_2SO_4, HNO_3 şi H_2O). Orice punct de pe laturile triunghiului, gradat în procente, reprezintă amestecuri de doi componenţi. De exemplu, punctul A reprezintă un amestec de 60% H_2O şi 40% HNO_3. Orice punct din interiorul triunghiului reprezintă un amestec format din cei trei componenţi. De exemplu, punctul M reprezintă un amestec de 50% H_2SO_4, 20% HNO_3 şi 30% H_2O.

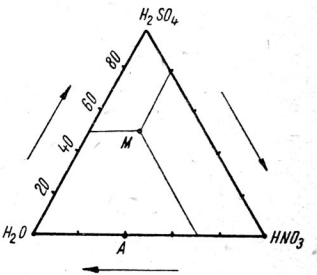


Fig. 1. Triunghiul lui Gibbs.

Pentru rezolvarea grafică a problemelor de amestec cu trei componenţi se procedează astfel (fig. 2):

— se reprezintă grafic soluţiile A_1, A_2, A_3 şi A_4;

— se unesc între ele două dintre punctele care reprezintă soluţiile ce se amestecă; de exemplu A_1 şi A_3;

— se unesc apoi între ele punctele care reprezintă, respectiv, amestecul sulfonitric pe care vrem să-l preparăm (A_4) şi soluţia rămasă disponibilă (în cazul dat A_2).

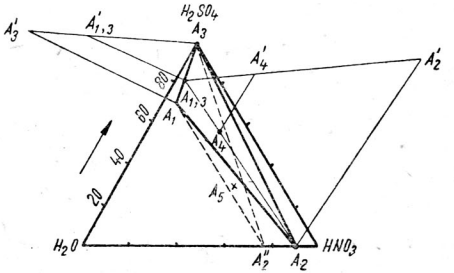


Fig. 2. Exemplu de rezolvare grafică a problemelor de amestec ternar cu ajutorul triunghiului lui Gibbs.

Se prelungeşte dreapta A_2A_4 pînă la intersecţia cu dreapta A_1A_3. Fie $A_{1,3}$ punctul de intersecţie. Acest punct reprezintă raportul în care trebuie să se amestece soluţiile A_1 şi A_3.

În mod similar, punctul A_4 reprezintă raportul în care trebuie să se amestece soluția $A_{1,2}$, obținută prin amestecarea soluțiilor A_1 și A_3 cu soluția A_2, pentru ca să rezulte amestecul sulfonitric A_4 de compoziția cerută.

Avînd reprezentat grafic raportul în care se amestecă soluțiile $A_{1,3}$ cu A_2 pentru a da A_4, se pot obține cantitățile, în kilograme, din soluțiile $A_{1,3}$ și A_2 care se amestecă pentru a obține 1000 kg amestec sulfonitric A_4. Pentru aceasta se duce din punctul $A_{,3}$ o dreaptă oarecare $A_{1,3}\,A_2'$ (de exemplu de 50 mm), a cărei lungime reprezintă 1000 kg de amestec sulfonitric A_4. Deoarece dreapta a fost aleasă de 50 mm, fiecare milimetru va reprezenta:

$$\frac{1000\,[\text{kg}]}{50\,[\text{mm}]} = 20\ \text{kg/mm amestec sulfonitric } A_4.$$

Se unește punctul A_2 cu A_2'. Din punctul A_4 se duce paralela A_4A_4' la dreapta A_2A_2'.

Segmentul $A_{1,3}\,A_4' = 15{,}6$ mm și reprezintă $15{,}6 \times 20 = 312$ kg soluție A_2 (acid azotic 92%).

Segmentul $A_4'A_2' = 34.4$ mm și reprezintă $34{,}4 \times 20 = 688$ kg amestec $A_1 + A_3$, fără să precizeze separat cantitățile de A_1 și A_3.

Pentru a obține separat cantitățile de A_1 și A_3 se duce din punctul A_3 o dreaptă oarecare A_3A_3' de 34,4 mm.

Se unește A_1 cu A_3'. Se duce paralela $A_{1,3}\,A_{1,3}'$ la dreapta A_1A_3'.

Segmentul $A_3A_{1,3}' = 24{,}6$ mm și reprezintă $24{,}6 \times 20 = 492$ kg soluție A_1.

Segmentul $A_3'A_{,3}' = 9{,}8$ mm reprezintă $9{,}8 \times 20 = 196$ kg acid sulfuric (A_3).

Rezultatele obținute pe cale grafică concordă cu cele obținute pe cale analitică.

Observație. În cazul rezolvării problemelor de amestec cu trei componenți se recomandă metoda grafică nu numai pentru faptul că este comodă și expeditivă, ci și pentru faptul că permite să se observe, chiar de la început, dacă problema are sau nu soluție. În adevăr, în cazul dat, prin amestecarea soluțiilor A_1, A_2 și A_3 se obține un amestec A_4 a cărui compoziție se situează în interiorul triunghiului $A_1\,A_2\,A_3$. Orice amestec a cărui compoziție este în afara acestui triunghi nu poate fi obținut prin amestecarea soluțiilor A_1, A_2 și A_3.

Exemplul 33. Să se prepare un amestec sulfonitric, a cărui compoziție este reprezentată prin punctul A_5. Pentru prepararea acestui amestec se folosesc soluțiile A_1, A_2 și A_3 din problema precedentă.

Rezolvare. Din diagramă rezultă că punctul A_5, fiind situat în afara triunghiului A_1, A_2, A_3, nu poate fi obținut prin amestecarea soluțiilor A_1 A_2 și A_3.

Pentru a obține amestecul A_5 se construiește un triunghi A_1, A_2, A_2'', care să încadreze punctul A_5.

Din grafic rezultă că, înainte de amestecare, trebuie să se dilueze cu apă soluția A_2 pînă la A_2'', ceea ce se face foarte simplu. După diluarea lui A_2 pînă la A_2'' se procedează ca în cazul precedent.

8. Concentrația amestecurilor de gaze

Pentru exprimarea concentrației amestecurilor de gaze se folosesc aproape aceleași moduri ca și în cazul soluțiilor, cu unele deosebiri.

În cele ce urmează se va exemplifica acest lucru, insistîndu-se în special asupra particularităților pe care le prezintă amestecurile de gaze.

a. *Concentrația procentuală în volume*

Definiție : $\frac{\text{volume gaz considerat}}{\text{100 volume amestec}}$.

Aceasta este unul dintre modurile cele mai uzuale și specifice de exprimare a concentrației unui gaz într-un amestec de gaze, care în cazul soluțiilor, practic, nu se folosește.

Notații :

v — cantitatea de gaz considerat, în ml ;

V — cantitatea totală de amestec de gaze, în ml.

Prin definiție rezultă :

Dacă V ml amestec conține v ml din gazul considerat,

100 ml amestec conțin $\frac{v}{V}$ 100.

Deci $\frac{v}{V}$ 100 = concentrația procentuală în volume a gazului considerat.

Exemplul 34. Într-un gazometru de laborator de 40 l este depozitat, la presiunea atmosferică, un amestec de 18 l oxid de carbon, 7 l bioxid de carbon și 15 l azot.

Să se calculeze concentrația procentuală în volume a fiecărui gaz în amestec.

Calculul

$$\%CO = \frac{18}{(18+7+15)}\,100 = \frac{18}{40}\,100 = 45\% ;$$

$$\%CO_2 = \frac{7}{40}\,100 = 17{,}5\% ;$$

$$\%N_2 = \frac{15}{40}\,100 = 37{,}5\%.$$

Verificare : $45+17{,}5+37{,}5=100$.

Observație. Prin concentrație procentuală a gazelor se înțelege întotdeauna concentrația volumetrică (procente volumetrice). Dacă este vorba de concentrația în procente de greutate, se specifică acest lucru.

b. *Concentrația procentuală în procente de greutate*

Definiție : $\frac{\text{grame gaz considerat}}{\text{100 g amestec}}$.

Acest mod de a exprima concentrația gazelor în amestec este foarte rar folosit, nefiind suficient de intuitiv, spre deosebire de soluții, pentru care se folosește foarte des.

Notații:

g — cantitatea de gaz considerat, în g;

G — cantitatea de amestec, în g.

Din definiție rezultă (ca și în cazul soluțiilor) că, dacă G grame amestec conțin g grame din gazul considerat, 100 g amestec conțin $\frac{g}{G}$ 100 g.

Deci $\frac{g}{G}$ 100 = concentrația procentuală în greutate a gazului considerat.

Exemplul 35. Să se calculeze concentrația, în procente de greutate, a oxigenului și a azotului din aer, știind că concentrațiile procentuale în volume pot fi considerate, practic, de 21% O_2 și 79% N_2.

Notații:

M_{O_2} — masa moleculară a oxigenului, în g/mol;

M_{N_2} — masa moleculară a azotului, în g/mol;

M_{aer} — masa moleculară a aerului, în g/mol.

Deoarece concentrațiile oxigenului și azotului în aer sînt, respectiv, de 21% și de 79%, rezultă:

$$M_{aer} = 0{,}21\ M_{O_2} + 0{,}79\ M_{N_2} = 0{,}21 \times 32 + 0{,}79 \times 28 =$$

$$= 6{,}7 + 22{,}1 = 28{,}8 \text{ g/mol.}$$

Concentrația procentuală în greutate a oxigenului este:

$$\frac{6{,}7}{28{,}8} 100 = 23{,}3\%.$$

Concentrația procentuală în greutate a azotului este:

$$\frac{22{,}1}{28{,}8} 100 = 76{,}7\%.$$

Deci compoziția procentuală în greutate a aerului este de 23,3% O_2 și 76,7% N_2.

c. *Fracția molară*

Definiție: $\frac{\text{moli gaz considerat}}{\text{moli amestec}}$.

Se presupune că există un amestec de trei gaze.

Se notează cu n_1, n_2, n_3 numărul de moli din fiecare gaz (component) din amestec.

Prin definiție:

$$\frac{n_1}{n_1+n_2+n_3} = y_1 = \text{fracția molară a componentului 1;}$$

$$\frac{n_2}{n_1+n_2+n_3} = y_2 = \text{fracția molară a componentului 2;}$$

$$\frac{n_3}{n_1+n_2+n_3} = y_3 = \text{fracția molară a componentului 3.}$$

Observație. Aceste relații sînt valabile, oricare ar fi numărul componenților gazoși în amestec.

In cazul amestecurilor de gaze, suma fracțiilor molare este întotdeauna egală cu unitatea, adică:

$$y_1+y_2+y_3+\ldots+y_n=1.$$

Exemplul 36. Într-un gazometru de laborator s-a introdus un amestec de hidrogen și azot în următoarele cantități: hidrogen 21 l, azot 7 l, considerate în condiții normale.

Să se determine concentrațiile în amestec ale celor două gaze exprimate în fracții molare.

Notații:

n_1 — numărul de moli de hidrogen;

n_2 — numărul de moli de azot.

Calculul

$$n_1 = \frac{21\ [\text{l}]}{22{,}4\left[\frac{\text{l}}{\text{mol}}\right]} = 0{,}936 \text{ moli}$$

$$n_2 = \frac{7\ [\text{l}]}{22{,}4\left[\frac{\text{l}}{\text{mol}}\right]} = 0{,}312 \text{ moli}$$

în care 22,4 este volumul molar al gazelor în condiții normale, în l/mol.

Rezultă:

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{0{,}936}{0{,}936+0{,}312} = 0{,}75;$$

$$y_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{0{,}312}{0{,}936+0{,}312} = 0{,}25.$$

Verificare:

$$y_1+y_2=0{,}75+0{,}25=1.$$

d. *Raport molar*

Definiție: $\frac{\text{moli gaz considerat}}{\text{moli amestec format din ceilalti componenți gazoși}}$.

Se consideră, ca și în cazul precedent, un amestec de trei gaze. Prin definiție:

$$\frac{n_1}{n_2+n_3} = Y_1 = \text{raportul molar al componentului 1;}$$

$$\frac{n_2}{n_1+n_3} = Y_2 = \text{raportul molar al componentului 2;}$$

$$\frac{n_3}{n_1+n_2} = Y_3 = \text{raportul molar al componentului 3.}$$

Exemplul 37. Să se determine concentrațiile hidrogenului și azotului din problema precedentă, în rapoarte molare.

Calculul

$$Y_1 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{0{,}936}{0{,}312} = 3;$$

$$Y_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{0{,}312}{0{,}936} = 0{,}33$$

e. *Exprimarea concentrației în* $\frac{\text{grame (sau miligrame) gaz}}{\text{metru cub de amestec}}$

De multe ori, în practică, se folosește exprimarea concentrației gazului în grame sau în miligrame gaz considerat la metru cub de amestec gazos.

Exemplul 38. Într-un recipient cu aer, având volumul de 15 l, s-au introdus 25 ml hidrogen sulfurat în condiții normale. Să se calculeze concentrația hidrogenului sulfurat din amestec, exprimată în g H_2S/m^3 amestec.

Rezolvare:

Greutatea a 25 ml H_2S este:

$$\frac{25\,[\text{ml}]}{22\,400\,[\text{ml/mol}]}\,34\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right] = 0{,}038\ \text{g},$$

unde:

22 400 este volumul molar, în condiții normale, exprimat în ml/mol;

34 — masa moleculară a hidrogenului sulfurat, exprimată în g/mol.

Dacă 15 l amestec conțin 0,038 g H_2S,

1000 l (1 m^3) conțin 0,038 $\frac{1000}{15}$ = 2,53 g H_2S.

Deci concentrația hidrogenului sulfurat este de 2,53 g H_2S/m^3.

Calculul concentrației amestecurilor de gaze

Pentru rezolvarea diferitelor probleme practice de laborator este necesar să se exprime concentrația unui amestec de gaze într-un anumit mod. Acest lucru presupune cunoașterea calculului concentrațiilor amestecurilor de gaze.

Calculul se bazează pe definițiile modurilor de exprimare a concentrației gazelor.

Exemplul 39. Într-un recipient cu un volum oarecare se găsește un amestec compus din 18% bioxid de carbon și 82% azot. Să se exprime concentrația amestecului în fracții molare, raport molar și concentrație gravimetrică.

1) Fracția molară.

Notații:

n_1 — numărul de moli de CO_2;

n_2 — numărul de moli de N_2.

Prin definiție:

$$y_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \qquad y_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

Se consideră 100 l amestec în condiții normale.

Din datele problemei rezultă că 100 l amestec conțin 18 l CO_2 și 82 l N_2.

Deci:

$$n_1 = \frac{18 \text{ l}}{22{,}4 \text{ l/mol}} = 0{,}80 \text{ mol};$$

$$n_2 = \frac{78 \text{ l}}{22{,}4 \text{ l/mol}} = 3{,}48 \text{ mol};$$

$$y_1 = \frac{0{,}80}{0{,}80 + 3{,}48} = 0{,}18;$$

$$y_2 = \frac{3{,}48}{0{,}80 + 3{,}48} = 0{,}82.$$

Observație. În cazul amestecurilor de gaze, fracția molară este întotdeauna egală cu concentrația procentuală în volume, împărțită la 100.

2) Raportul molar.
Prin definiție:

$$Y_1 = \frac{n_1}{n_2} = \frac{0{,}80 \text{ mol}}{3{,}48 \text{ mol}} = 0{,}23;$$

$$Y_2 = \frac{n_2}{n_1} = \frac{3{,}48 \text{ mol}}{0{,}80} = 4{,}35.$$

Observație. Raportul molar este întotdeauna mai mare decît fracția molară, avînd și valori supraunitare.

3) Concentrația procentuală în greutate.
Notații:

M_{CO_2} — masa moleculară a bioxidului de carbon, în g/mol;
M_{N_2} — masa moleculară a azotului, în g/mol;
$M_{amestec}$ — masa moleculară a amestecului, în g/mol.

Cunoscînd concentrațiile volumetrice ale componenților amestecului, se poate scrie:

$$M_{amestec} = 0{,}18M_{CO_2} + 0{,}82M_{N_2} = 0{,}18 \times 44 + 0{,}82 \times 28 =$$
$$= 7{,}92 + 22{,}96 = 30{,}88 \text{ g/mol}.$$

Rezultă:
concentrația procentuală în greutate a bioxidului de carbon este:

$$\frac{7{,}79}{30{,}88} 100 = 25{,}64;$$

concentrația procentuală în greutate a azotului este:

$$\frac{22{,}96}{30{,}88} 100 = 74{,}36.$$

Verificare: $25{,}64 + 74{,}36 = 100$.

9. Prepararea amestecurilor de gaze de diferite concentrații

Prepararea amestecurilor de gaze de concentrații propuse este o operație des întîlnită în practica de laborator și industrială.

Amestecurile de gaze de concentrații propuse se pot obține atît în recipiente sau în gazometre (static), cît și în mișcare (dinamic).

a. *Obținerea amestecurilor de gaze în recipiente sau în gazometre*

Înainte de a arăta modul de obținere a amestecurilor de gaze de compoziție dată, sînt necesare cîteva precizări importante:

— presiunile parțiale și volumele parțiale ale componenților gazoși dintr-un amestec constituie o măsură a concentrației componenților respectivi, și invers, adică:

— concentrațiile componenților gazoși dintr-un amestec constituie o măsură a presiunilor parțiale și a volumelor parțiale ale componenților respectivi.

Exemplul 40. Într-un recipient de 6 l se găsesc în amestec 2,4 l bioxid de carbon și 3,6 l aer. Amestecul se găsește la presiunea atmosferică (de exemplu 758 mm Hg) și la temperatura de 20 °C.

Se cere să se determine:

1) Volumele parțiale ale bioxidului de carbon și aerului.

2) Presiunile parțiale ale bioxidului de carbon și aerului.

3) Ce legătură există între presiunile parțiale, volumele parțiale și concentrațiile procentuale ale bioxidului de carbon și aerului?

Toate valorile se calculează pentru condițiile de lucru date, adică 20 °C și 758 mm Hg.

Notații:

V_{CO_2}, V_{aer}, V_t — volumele parțiale ale bioxidului de carbon și aerului, respectiv volumul total al amestecului, în l;

p_{CO_2}, p_{aer}, P_t — presiunile parțiale ale bioxidului de carbon și aerului, respectiv presiunea totală a amestecului, în mm Hg;

c_{CO_2}, c_{aer}, — concentrațiile procentuale ale bioxidului de carbon și aerului din amestec.

1) Din datele problemei rezultă:

$$V_{CO_2}=2{,}4\,\text{l};\quad V_{O_2}=3{,}6\,\text{l};$$

$$V_t=V_{CO_2}+V_{aer}=2{,}4+3{,}6=6\,\text{l}.$$

2) Presiunile parțiale sînt proporționale cu volumele parțiale, adică dacă $V_t=6$ l amestec și se găsește la presiunea $P_t=758$ mm Hg, atunci $V_{CO_2}=2{,}4$ l se va găsi la presiunea p_{CO_2};

$$p_{CO_2}=\frac{V_{CO_2}\,[\text{l}]}{V_t\,[\text{l}]}\cdot P_t\,[\text{mm Hg}]=\frac{2{,}4}{6}\cdot 758=303\ \text{mm Hg},$$

respectiv

$$p_{aer} = \frac{V_{aer}\,[l]}{V_t\,[l]} P_t\,[\text{mm Hg}] = \frac{3{,}6}{6} \cdot 758 = 455 \text{ mm Hg}.$$

Deci $P_t = p_{CO_2} + p_{aer} = 303 + 455 = 758$ mm Hg.

3) Concentrațiile procentuale ale componenților sînt direct proporționale cu volumele și presiunile lor parțiale, adică dacă

$$V_t = 6\,l \quad \text{reprezintă } 100\%,$$

$$V_{CO_2} = 2{,}4\,l \quad \text{reprezintă } \frac{V_{CO_2}\,[l]}{V_t\,[l]} 100 = \frac{2{,}4}{6} 100 = 40\% = c_{CO_2},$$

respectiv

$$\frac{V_{aer}\,[l]}{V_t\,[l]} 100 = \frac{3{,}6}{6} 100 = 60\% = c_{aer}.$$

La același rezultat se ajunge folosind presiunile parțiale. Dacă $p_t = 758$ mm Hg reprezintă 100%,

$$p_{CO_2} = 303 \text{ mm Hg} \quad \text{reprezintă } \frac{p_{CO_2}\,[\text{mm Hg}]}{P_t\,[\text{mm Hg}]} = \frac{303}{758} 100 = 40\% = c_{CO_2},$$

respectiv

$$\frac{p_{aer}\,[\text{mm Hg}]}{P_t\,[\text{mm Hg}]} = \frac{455}{758} 100 = 60\% = c_{aer}.$$

Concluzie :

$$c_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_t} 100 = \frac{p_{CO_2}}{P_t} 100;$$

$$c_{aer} = \frac{V_{aer}}{V_t} 100 = \frac{p_{aer}}{P_t} 100.$$

Această relație stă la baza preparării amestecurilor de gaze, de compoziție stabilită, cînd se cunosc volumele și presiunile parțiale și totale.

Exemplul 41. Care sînt volumele și presiunile parțiale ale componenților a 2 l de amestec (aflat la 700 mm Hg și 25 °C), conținînd 6% bioxid de sulf, 2% bioxid de carbon, 12% oxigen și 80% azot.

Rezolvare:

Pe baza relațiilor stabilite mai sus se poate scrie:

$$V_{SO_2} = \frac{c_{SO_2}}{100} V_t = 0{,}06 \times 2 = 0{,}12\,l;$$

$$V_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{100} V_t = 0{,}02 \times 2 = 0{,}04\,l;$$

$$V_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{100} V_t = 0{,}12 \times 2 = 0{,}24\,l;$$

$$V_{N_2} = \frac{c_{N_2}}{100} V_t = 0{,}80 \times 2 = 1{,}6\,l.$$

Verificare:

$$V_t = V_{SO_2} + V_{CO_2} + V_{O_2} + V_{N_2} = 0{,}12 + 0{,}04 + 0{,}24 + 1{,}6 = 2\,l.$$

Observație. Volumele V_{SO_2}, V_{CO_2}, V_{O_2}, V_{H_2}, V_t au fost calculate la 700 mm Hg și 25 °C, adică în condițiile problemei.

Pentru a le calcula în condiții normale, adică la 0 °C și 760 mm Hg, se aduce volumul $V_t = 2\,l$ la condiții normale și apoi se calculează ca mai sus.

În mod analog se calculează presiunile parțiale:

$$p_{SO_2} = \frac{c_{SO_2}}{100} p_t = 0{,}06 \times 700 = 42 \text{ mm Hg};$$

$$p_{CO_2} = \frac{c_{CO_2}}{100} p_t = 0{,}02 \times 700 = 14 \text{ mm Hg};$$

$$p_{O_2} = \frac{c_{O_2}}{100} p_t = 0{,}12 \times 700 = 84 \text{ mm Hg};$$

$$p_{N_2} = \frac{c_{N_2}}{100} p_t = 0{,}80 \times 700 = 560 \text{ mm Hg}.$$

Verificare:

$$P_t = p_{SO_2} + p_{CO_2} + p_{O_2} + p_{N_2} = 42 + 14 + 84 + 560 = 700 \text{ mm Hg}.$$

b. *Obținerea amestecurilor de gaze de compoziție dată, în mișcare (pe rețeaua de transport spre locul de utilizare)*

Exemplul 42. Într-o instalație de laborator trebuie să se trimită un amestec cu debit constant de 2,3 l/min, format din aer îmbogățit în oxigen (35% oxigen, 65% azot).

Să se calculeze debitele de aer și de oxigen necesare.

Notații :

Q_{aer} — debitul de aer, în l/min ;

Q_{O_2} — debitul de oxigen, în l/min.

Problema se rezolvă ca orice problemă de amestec, și anume:

$$0{,}21\,Q_{aer} + Q_{O_2} = 0{,}35\,(Q_{aer} + Q_{O_2})$$

$$Q_{aer} + Q_{O_2} = 2{,}3 \text{ l/min}$$

sau

$$0{,}21\,Q_{aer} + 2{,}3 - Q_{aer} = 0{,}35 \times 2{,}3.$$

Rezultă :

$$Q_{aer} = 1{,}89 \text{ l/min.}$$

$$Q_{O_2} = 2{,}3 - 1{,}89 = 0{,}41 \text{ l/min.}$$

Aceste debite se trimit în instalație cu ajutorul unor reometre (fluometre) etalonate (v. Cap. VIII).

CAPITOLUL II

METODE CHIMICE DE ANALIZĂ

A. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Analiza gravimetrică se bazează pe izolarea și apoi pe cîntărirea compusului insolubil, format în urma unei reacții între elementul sau compusul chimic care se determină și un reactiv specific.

Pentru a înțelege mai ușor principiul analizei gravimetrice (ca și al celorlalte metode de analiză), în continuare expunerea va avea la bază unele exemple tratate în general, prezentîndu-se astfel succesiunea operațiilor comune metodei descrise.

De exemplu, se cere să se determine procentul de sulfat de sodiu conținut ca impuritate într-un amestec de săruri.

Pentru a determina sulfatul de sodiu cu ajutorul analizei gravimetrice se procedează, în principiu, în felul următor.

Se alege un reactiv specific pentru sulfatul de sodiu. Prin reactiv specific se înțelege o substanță chimică care reacționează numai cu elementul sau cu substanța care se determină, fără să reacționeze și cu celelalte substanțe însoțitoare. În cazul dat, un astfel de reactiv specific este o sare solubilă de bariu, de exemplu clorura de bariu. Într-adevăr, clorura de bariu reacționează cu sulfatul de sodiu, dînd sulfat de bariu insolubil, care se poate izola și cîntări.

Modul de lucru. Se cîntărește la balanța analitică o cantitate oarecare din amestecul de săruri, de exemplu 2,2850 g.

Se dizolvă cantitatea cîntărită într-un volum oarecare de apă distilată.

Se adaugă, în condiții speciale, soluție de clorură de bariu în exces. Se produce reacția dintre sulfatul de sodiu și clorura de bariu, rezultînd sulfatul de bariu, practic insolubil în apă:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl$$

Se filtrează suspensia de sulfat de bariu. Sulfatul de bariu, fiind insolubil, rămîne pe filtru.

Sulfatul de bariu rămas pe filtru se spală, se usucă și se calcinează în anumite condiții. După calcinare se răcește cu precauție și se cîntărește la balanța analitică rezultînd, de exemplu, 0,1223 g sulfat de bariu.

Se transformă, prin calcul, cantitatea de sulfat de bariu cîntărită, în cantitatea echivalentă de sulfat de sodiu. Această transformare se face înmulțind 0,1223 g sulfat de bariu cu un factor F, care reprezintă raportul dintre greutatea moleculară a sulfatului de sodiu și a sulfatului de bariu, adică:

$$F = \frac{M_{Na_2SO_4}}{M_{BaSO_4}} = \frac{144}{233} = 0{,}6180;$$

$$0{,}1223 \times F = 0{,}1223\ g \times 0{,}6180 = 0{,}0756\ g\ Na_2SO_4$$

Pe baza datelor obținute se calculează procentul de sulfat de sodiu, folosind regula de trei simplă.

Dacă 2,2850 g amestec de săruri conțin 0,0756 g Na_2SO_4, 100 g amestec conțin:

$$\frac{0{,}0756}{2{,}2850}\ 100 = 3{,}30\ g\ Na_2SO_4.$$

Deci concentrația în procente de greutate a sulfatului de sodiu în amestecul de săruri este de 3,30%.

Operații folosite în analiza gravimetrică

Analiza gravimetrică constă dintr-o succesiune de operații, și anume:

- pregătirea probei pentru analiză;
- cîntărirea probei;
- dizolvarea probei;
- precipitarea substanței care se determină cu un reactiv specific;
- decantarea, filtrarea și spălarea precipitatului;
- uscarea și calcinarea precipitatului;
- cîntărirea produsului rezultat prin calcinare;
- calculul.

Rezultatul analizei depinde de modul în care se execută fiecare dintre operațiile de mai sus. De aceea, pe lîngă atenție în executarea operațiilor, se cere și o cunoaștere cît mai temeinică a acestora.

Pregătirea probei pentru analiză. Pregătirea probei în vederea analizei constă, în primul rînd, în alegerea corectă a *probei medii*, a produsului care se analizează.

Acest lucru este foarte important, întrucît produsele a căror compoziție trebuie determinată reprezintă adesea cantități foarte mari (zeci și sute de tone), pe cînd proba luată pentru analiză este, în general, de ordinul zecimilor de gram.

Proba medie se ia cu atît mai ușor, cu cît produsul care se analizează este mai omogen. Amestecurile de gaze și soluțiile constituie amestecuri practic omogene. Corpurile solide sînt de obicei neomogene, întrucît sînt constituite din bucăți mai mari sau mai mici de compoziție variabilă; cu cît produsul este măcinat mai fin, cu atît el este mai omogen.

În general, o probă medie se ia respectînd următoarele reguli:

a) Cu cît diametrul granulelor produsului care se analizează este mai mare, cu atît cantitatea din produsul respectiv care se ia în vederea pregătirii probei medii este mai mare. De exemplu, dacă diametrul granulelor este de circa 10 mm, se ia inițial o cantitate ceva mai mare decît 10 kg.

Pentru calculul acestei cantități se folosește formula empirică:

$$q \geqslant 0{,}1d^2, \qquad (1)$$

în care:

q este cantitatea probei, în kg;
d — diametrul particulei, în mm.

b) Această cantitate se ia din diferite părți ale depozitului, ale vagonului etc., iar nu dintr-un singur loc.

c) Proba astfel luată se mărunțește și se trece prin sită. Bucățile rămase pe sită se mărunțesc din nou și se procedează ca mai înainte. Totul se amestecă bine.

d) Din proba astfel mărunțită se ia o cantitate mai mică. Această cantitate depinde de finețea de măcinare.

Dacă, în cazul probei date, s-au măcinat granulele de la 10 mm la 1 mm diametru, atunci conform relației empirice (1) această cantitate este $q = 0{,}1 \times 1^2 = 0{,}1$ kg $= 100$ g.

Aceste 100 g se iau, de asemenea, din diferite părți ale probei precedente.

e) Se repetă operația de mai sus, măcinînd noua probă (100 g) la o finețe mai mare, de exemplu pînă la particule de 0,1 mm. Din proba astfel mărunțită se ia:

$$q \geqslant 0{,}1 \times 0{,}1^2 \geqslant 0{,}001 \text{ kg} \geqslant 1 \text{ g}.$$

Dacă această finețe a granulelor este suficientă pentru efectuarea analizei, se trece la operația următoare.

C î n t ă r i r e a. Înainte de a trece la cîntărirea propriuzisă a probei pentru analiză, este necesar să se facă un calcul orientativ, care să arate cantitatea aproximativă ce trebuie luată pentru analiză. Acest lucru este necesar din următoarele motive:

1) Cînd cantitatea de precipitat calcinat care se cîntărește este prea mică, pot apărea erori (de exemplu la cîntărire), care pot influența destul de mult rezultatul final.

2) Dacă, din contră, cantitatea de precipitat format este prea mare, acesta, în general, nu poate fi bine spălat (fără riscul de a-l solubiliza parțial).

De aceea, cînd se apreciază cantitatea de substanță necesară pentru analiză, se dau următoarele indicații:

— greutatea precipitatelor calcinate amorfe (de exemplu Al_2O_3, SiO_2) trebuie să fie cuprinsă între 0,07 și 0,10 g;

— greutatea precipitatelor calcinate cristaline (de exemplu $Mg_2P_2O_7$) trebuie să fie de aproximativ 0,10—0,15 g. Dacă precipitatul obținut este foarte greu, de exemplu $BaSO_4$, este permis să se lucreze cu cantități pînă la 0,5 g.

E x e m p l u d e c a l c u l. Să se calculeze cantitatea aproximativă de pirită necesară pentru determinarea conținutului procentual de sulf. (Sulful se obține, la sfîrșitul analizei, sub formă de sulfat de bariu).

Se indică limitele aproximative între care poate varia conținutul de sulf din pirita care urmează să fie analizată, de exemplu 40—50%. Se consideră, pentru calcul, limita superioară, adică 50% S.

Se procedează astfel:

$$233\,g\ BaSO_4 \text{ conțin } 32\,g\ S$$

$$0{,}5\,g\ BaSO_4 \quad \text{conțin} \quad \frac{0{,}5}{233}\,32 = 0{,}07\,g\ S.$$

Dacă se consideră conținutul de sulf în pirită 50%, se poate scrie:

50 g sulf sînt conținute în 100 g pirită.

0,07 g sulf sînt conținute în $\frac{0{,}07}{50}\,100 = 0{,}14$ g pirită.

Se cîntărește, deci, pentru analiză, o cantitate de aproximativ 0,14 g pirită.

Cîntărirea se face în felul următor:

Se ia o eprubetă curată și uscată, avînd volumul de aproximativ 2—3 ml, închisă cu un dop de plută curat și uscat (dopul de cauciuc este prea greu și cîntărirea pierde din precizie).

Se cîntărește eprubeta la balanța analitică. Se presupune că greutatea acesteia este de 6,2450 g.

Se introduce în eprubetă o cantitate oarecare de pirită și se cîntărește din nou, obținîndu-se 6,4247 g.

Diferența 6,4247—6,2450=0,1797 g reprezintă cantitatea de pirită cîntărită.

Deoarece s-a propus să se ia pentru analiză aproximativ 0,14 g pirită, adică ceva mai mult decît 2/3 din proba de pirită introdusă în eprubetă, se golește ceva mai mult decît 2/3 din conținutul eprubetei (aproximînd din ochi) în paharul dinainte pregătit în care urmează să se efectueze analiza. Se cîntărește eprubeta din nou, obținînd, de exemplu, 6,2779 g.

Diferența 6,4247—6,2779=0,1468 g reprezintă cantitatea de pirită introdusă în paharul pentru analiză, ceea ce ne-am și propus.

Observație. Nu se recomandă cîntăririle pe sticlă de ceasornic sau pe foi de hîrtie, decît în cazuri extreme, deoarece substanțele (în special pulverulente) sînt higroscopice și, deci, își schimbă greutatea în timp. De obicei se folosesc eprubete sau fiole speciale cu dop rodat.

Balanța trebuie să fie în perfectă stare de curățenie, să fie montată corect (strict perpendicular) și să nu fie dereglată.

Înainte de cîntărire se controlează dacă balanța îndeplinește aceste condiții. Eventualele defecțiuni vor fi înlăturate numai de specialist. Repararea balanțelor de personalul laboratorului este interzisă.

Proba de substanță care urmează să fie cîntărită trebuie să îndeplinească de asemenea o serie de condiții:

— Să nu depășească 200 g (inclusiv vasul în care se află în timpul cîntăririi).

— Să aibă aceeași temperatură ca și balanța; în acest scop, înainte de cîntărire, produsele care au suferit în prealabil o operație de încălzire sau de răcire se lasă în camera balanțelor timp de 30 min—o oră.

— Să nu emită vapori corosivi; în acest scop se introduce substanța într-un vas de cîntărire (fiolă, balon cu dop rodat etc.) perfect etanș.

— Vasele în care se face cîntărirea trebuie să fie perfect curate și uscate.

Se evită cîntărirea pe hîrtie, deoarece există posibilitatea coroziunii talerelor balanței.

Cîntărirea se face în modul următor:

— Înainte de cîntărire se verifică punctul zero al balanței făcîndu-se, eventual, corecția necesară.

— Deschizînd ușițele laterale ale balanței se așază proba pe talerul stîng și greutățile (în ordinea mărimii) pe talerul drept.

— Se închid cu grijă ușițele și se manevrează foarte încet dispozitivul de deschidere al balanței.

Dacă balanța nu este echilibrată, se întoarce din nou dispozitivul de oprire-pornire, și se adaugă sau se scot greutăți cu ajutorul pensetei.

Adăugarea sau scoaterea unei greutăți oricît de mici se face numai cu dispozitivul de oprire închis. În timpul cîntăririi, ușițele balanței trebuie închise (se evită, astfel, influența curenților de aer, a umidității atmosferice etc.).

— Cînd s-a obținut echilibrarea balanței, se notează greutatea citită. Se oprește balanța și, deschizînd ușița din dreapta, se scot greutățile, verificînd dacă au fost notate corect.

— Se scoate substanța cîntărită și se verifică din nou punctul zero al balanței, observîndu-se dacă pe platane n-au rămas particule de substanță sau greutăți și dacă ușițele sînt bine închise.

— Se vor utiliza numai greutăți verificate periodic de serviciul de metrologie. Aceste greutăți trebuie să fie păstrate în perfectă ordine și curățenie. Greutățile vor fi manevrate întotdeauna cu ajutorul pensetei (niciodată cu mîna).

Dizolvarea. Proba luată pentru analiză se dizolvă, după caz, în apă, în acizi etc., avînd grijă ca paharul să fie continuu acoperit cu sticlă de ceasornic pentru a evita eventualele pierderi datorite antrenării cu vapori la fierbere, degajării violente de gaze etc.

Dacă dizolvarea se produce fără efervescență este suficient să se acopere paharul cu o foaie de hîrtie curată, eventual cu o placă de sticlă.

Precipitarea substanței care se determină. Precipitarea este una dintre operațiile cele mai importante în analiza gravimetrică, deoarece de felul cum este condusă depind obținerea cantitativă a precipitatului și calitatea acestuia. De aceea, condițiile în care se execută precipitarea, adică ordinea adăugării reactivilor, cantitățile și concentrațiile acestora, temperatura, timpul de precipitare, se indică, pentru fiecare caz în parte, la descrierea metodei de analiză.

Respectarea strictă a condițiilor indicate pentru o analiză dată este foarte importantă. Chiar și abateri neînsemnate de la prescripțiile date pot atrage erori mari.

Pentru executarea operației de precipitare trebuie cunoscute cîteva reguli cu caracter general, indicate în continuare.

Concentrația reactivilor folosiți pentru precipitare trebuie să fie cît mai exactă, fără să fie însă necesar ca precizia să depășească 1%. Astfel, dacă concentrația prescrisă este de 10%, pot fi folosite soluții între 9,9% și 10,1%.

De aceea, reactivii de precipitare pot fi preparați folosind balanța tehnică.

Practic, în operațiile de precipitare este necesar un exces oarecare de reactiv. De obicei, excesul nu depășește 30%, pentru a nu se îngreuia spălarea ulterioară a precipitatului.

Adăugarea reactivului de precipitare trebuie făcută treptat și sub agitare continuă, pentru a crea aceleași condiții de precipitare în întregul volum.

După depunerea precipitatelor cristaline, acestea se lasă de obicei, un timp oarecare, să se maturizeze. Maturizarea constă într-un proces de creștere a cristalelor mici care, astfel, devin mai ușor filtrabile. În majoritatea cazurilor, procesul de maturizare poate fi accelerat, lucrîndu-se la cald și sub agitare. Desăvîrșirea maturizării se face întotdeauna la rece. Trebuie acordată o atenție deosebită timpului de maturizare la rece a precipitatului. Depășirea acestui timp duce, în unele cazuri, la erori importante. Acest lucru reiese clar din următorul exemplu.

Se presupune că se determină ionii Ba^{2+}. Reactivul folosit pentru precipitarea lor este H_2SO_4. Se formează precipitatul $BaSO_4$, care se filtrează.

Ce exces de acid sulfuric trebuie folosit și care este timpul de maturizare admis ?

În acest caz, atît excesul de reactiv cît și timpul de maturizare pot să fie mari fără să dăuneze, deoarece excesul de H_2SO_4, chiar dacă este reținut parțial în precipitatul de $BaSO_4$, este îndepărtat total în timpul calcinării precipitatului. De aceea se poate folosi un exces de 100% reactiv și un timp de maturizare pînă la o zi.

Nu tot așa stau lucrurile cînd se determină ionul SO_4^{2-}.

Reactivul folosit pentru precipitare este o soluție de $BaCl_2$. Se formează, ca și în cazul precedent, un precipitat de $BaSO_4$. În acest caz, excesul de reactiv $BaCl_2$ nu poate depăși 20%, iar timpul de maturizare nu trebuie să depășească o oră și jumătate după precipitare, deoarece cristalele de $BaSO_4$ înglobează în

timp $BaCl_2$ din soluție, care se îndepărtează greu prin spălare. Clorura de bariu rămasă în precipitat nu poate fi îndepărtată nici prin calcinare și deci se obțin rezultate eronate.

În ce privește precipitatele amorfe (coloidale), acestea se maturizează foarte repede, deci se filtrează puțin timp după precipitare.

Dacă, în unele cazuri, se obțin particule prea fine de precipitat, care trec prin filtru, se încălzește din nou soluția și se agită energic, pentru a accelera maturizarea; apoi se lasă să se depună.

Dat fiind că, în general, precipitatele coloidale sînt incomode pentru analiză, se folosesc ori de cîte ori este posibil, reacții din care rezultă precipitate cristaline. Astfel, pentru determinarea aluminiului, în locul, precipitării cu soluții de amoniac care dau hidroxid de aluminiu coloidal, se folosește precipitarea cu *o*-hidroxi-chinolină, care dă un precipitat cristalin, ușor filtrabil.

Filtrarea și spălarea precipitatelor. Filtrarea precipitatelor se face, de obicei, cu ajutorul filtrelor de hîrtie și, uneori, cu filtre de sticlă și porțelan sau de azbest.

Filtrul este în principiu o masă poroasă. Dimensiunea porilor trebuie astfel aleasă, încît să rețină chiar și cristalele cele mai fine de precipitat. Totuși, nu trebuie folosite filtre prea dense (cu pori mici), decît atunci cînd este absolută nevoie, deoarece pe aceste filtre operația de filtrare decurge foarte greu.

Pentru orientare se amintește că, de obicei, cristalele mari care constituie precipitatele depășesc 0,1 mm, iar cele fine au dimensiuni apropiate de 0,01 mm.

Filtrele se aleg în funcție de mărimea cristalelor. Astfel, în cazul precipitatelor cu cristale fine (de exemplu CaC_2O_4) se folosesc filtre dense, numite și filtre cu bandă albastră. Urmează, în ordinea descrescîndă a densității (sau în ordinea crescîndă a mărimii porilor), filtrele cu bandă albă și cele cu bandă neagră.

Toate aceste filtre, spre deosebire de hîrtia de filtru obișnuită, nu lasă la calcinare decît urme de cenușă de ordinul a 0,00003—0,00007 g, care pot fi neglijate în calcul. Dacă reziduurile la calcinare depășesc 0,0001 g, atunci ele trebuie luate în considerație. De obicei, această cifră este indicată pe cutiile de filtre.

Pentru a accelera filtrarea și, totodată, pentru a putea face o spălare corespunzătoare a precipitatului, acesta se decantează în prealabil, adică se lasă să se depună la fundul paharului, iar

soluția limpede de deasupra lui se scurge pe filtru. După scurgerea soluției limpezi (sau aproape limpezi) se trece pe filtru și precipitatul.

Spălarea precipitatului este necesară pentru îndepărtarea sărurilor care, la calcinarea ulterioară a precipitatului, nu se volatilizează, rămînînd înglobate în acesta.

Se presupune, de exemplu, că după terminarea filtrării, s-a reținut pe filtru și în precipitat 1 ml soluție conținînd 1% săruri nevolatile, adică aproximativ 0,01 g. Dacă precipitatul calcinat cîntărește 0,15 g, atunci eroarea introdusă la cîntărire este $\frac{0.01}{0,15} 100 = 6,6\%$.

Spălarea trebuie făcută cu grijă și de mai multe ori, pînă la îndepărtarea, practic totală, a sărurilor nevolatile.

De obicei, acest lucru se verifică încercînd în apele de spălare prezența ionului care trebuie îndepărtat, cu ajutorul unei reacții calitative specifice ionului respectiv.

În ce privește operația de spălare trebuie reținută următoarea regulă: Nu trebuie turnate dintr-odată, pe filtru, cantități mari de lichid de spălare; este mai bine să se toarne cantități mai mici, lăsîndu-le să se scurgă complet. Astfel, de exemplu, folosind pentru spălare 50 ml lichid, este mai bine să se spele de zece ori, turnînd cîte 5 ml, decît de cinci ori, turnînd cîte 10 ml.

Alegerea lichidului de spălare. Pentru spălarea precipitatelor nu se folosește apa distilată, deoarece solubilitatea precipitatelor în apa pură este mai mare. În afară de aceasta, multe substanțe formează în apa pură soluții coloidale.

De aceea, în apa distilată se adaugă substanțe care micșorează solubilitatea precipitatului (de exemplu substanțe conținînd un ion comun cu precipitatul), cu condiția ca, la calcinarea precipitatului, acestea să se volatilizeze.

Lichidul de spălare și modul de folosire a lui sînt indicate în metodele de analiză pentru fiecare caz în parte. Se precizează numai că, în general, spălarea precipitatelor cristaline se face cu lichid rece, pentru a evita solubilizarea precipitatului, în timp ce spălarea precipitatelor amorfe se face cu lichid fierbinte, pentru a evita formarea soluțiilor coloidale.

Uscarea și calcinarea precipitatului. După spălare, precipitatul se usucă, de obicei la 60—80 °C. Uscarea se efectuează pentru a preveni spargerea creuzetului, dacă materialul umed ar fi supus direct calcinării. În al doilea rînd, la calcinarea directă a materialului umed se pot produce pierderi prin antrenare, datorite evaporării energice a apei.

Calcinarea precipitatului se face într-un creuzet calcinat în prealabil pînă la greutate constantă și cîntărit. Calcinarea creuzetului gol se execută, fie la flacăra directă a unui bec, fie într-un cuptor cu mufă. Este de preferat ca și calcinarea precipitatului să se facă în aceleași condiții în care s-a făcut calcinarea creuzetului gol.

Calcinarea creuzetului gol durează de obicei 15—20 min. Apoi se lasă creuzetul să se răcească la aer aproximativ 2 min, după care se introduce, cu ajutorul unui clește de creuzet, în exsicator.

Răcirea în exsicator se face luînd o serie de precauții. Astfel, partea inferioară a exsicatorului nu trebuie umplută cu clorură de calciu mai mult decît jumătate, pentru a evita atingerea accidentală a acesteia cu creuzetul. Răcirea creuzetului în exsicator nu trebuie să dureze mai mult decît o oră (timpul de răcire variază între 30 și 60 min, în funcție de greutatea și de dimensiunile creuzetului).

Cîntărirea creuzetului se face după răcirea completă a acestuia. După notarea rezultatului cîntăririi se calcinează creuzetul din nou, repetîndu-se operațiile descrise mai sus. Dacă greutatea creuzetului rămîne neschimbată sau se schimbă cel mult cu 0,0002—0,0003 g, creuzetul se consideră adus la greutate constantă.

Se aduce în creuzet filtrul conținînd precipitatul. Proba este astfel pregătită pentru calcinare.

Calcinarea creuzetului conținînd precipitatul se face cu atenție. Încălzirea se face treptat, ținînd becul în mînă, apropiindu-l și depărtîndu-l de creuzet. Dacă încălzirea se face brusc, hîrtia de filtru poate da un cărbune compact, a cărui ardere completă necesită un timp îndelungat.

După ce toată hîrtia de filtru s-a carbonizat, se așază becul sub creuzet, intensificîndu-se treptat încălzirea, avînd grijă ca flacăra să învăluie în cele din urmă creuzetul.

Dacă precipitatul trebuie calcinat în cuptor, introducerea creuzetului în acesta se face numai după ce, practic, tot cărbunele provenit din hîrtia de filtru a fost ars la bec.

Timpul și temperatura de calcinare diferă de la caz la caz, în funcție de natura precipitatului.

Precipitatul trebuie menținut un timp suficient la temperatură corespunzătoare, pentru a putea trece într-un compus cu o compoziție bine definită. De exemplu, la determinarea gravimetrică a calciului, acesta precipită sub formă de oxalat de calciu ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$). Prin uscare, oxalatul pierde apa de cristalizare; prin calcinare ușoară pierde oxidul de carbon (CO), trecînd în

carbonat $CaCO_3$ și, în sfîrșit, prin calcinare energică, pierde bioxidul de carbon (CO_2), trecînd în oxid de calciu (CaO), care constituie un compus stabil, de compoziție bine definită. În concluzie, calcinarea oxalatului de calciu trebuie efectuată la temperatură corespunzătoare și timp suficient pentru a evita obținerea unui compus cu compoziție nedefinită.

Din contră, sulfatul de bariu nu conține nici apă de cristalizare și nici componenți volatilii, deci reprezintă un compus cu compoziția chimică bine definită. Calcinarea acestuia nu are alt scop decît îndepărtarea hîrtiei de filtru. În consecință, și condițiile de calcinare sînt mai blînde.

În ce privește precipitatele coloidale, ca: hidroxidul de aluminiu $Al(OH)_3$, acidul silicic H_2SiO_3 etc., acestea se calcinează foarte greu, întrucît, fiind hidrofile, cedează cu greu apa, trecînd în oxizii respectivi. Din același motiv, oxizii obținuți prin calcinare absorb foarte ușor apa din atmosferă.

Calcinarea trebuie efectuată întotdeauna pînă la greutate constantă, adică pînă cînd precipitatul nu mai pierde din greutate. Acest lucru se verifică prin calcinări și cîntăriri succesive.

Calculul concentrației substanței care se determină prin metoda gravimetrică presupune cunoașterea următoarelor date:

— greutatea probei luate pentru analiză, G;
— greutatea probei după calcinare, g;
— compoziția chimică a compusului rezultat după calcinare;
— factorul de transformare, F.

Exemplul 1. Pentru determinarea conținutului procentual de calciu dintr-un produs oarecare s-a efectuat analiza calciului conform metodei de analiză care prevede precipitarea acestuia cu oxalat de amoniu, obținîndu-se următoarele date:

greutatea probei cîntărite, G . . . . . $=0{,}2152$ g;
greutatea probei după calcinare, g . . . . . $=0{,}1102$ g;
compoziția chimică a compusului
rezultat după calcinare: . . . . . oxid de calciu.

Într-adevăr, precipitarea ionului calciu cu oxalat de amoniu se produce conform reacției:

$$Ca^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 = \underset{\text{prec pitat}}{CaC_2O_4} + 2NH_4^+$$

Prin calcinare energică, CaC_2O_4 pierde succesiv oxidul și bioxidul de carbon, trecînd în oxid de calciu (CaO):

$$CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Deci, compusul chimic rezultat după calcinare este CaO (oxid de calciu).

Factorul de transformare F. Deoarece problema cere să se determine procentul de calciu (Ca), iar compusul chimic rezultat și cîntărit după calcinare este oxidul de calciu (CaO), rezultatul trebuie corectat cu raportul $\frac{M_{Ca}}{M_{CaO}}$, care arată de cîte ori calciul este mai ușor decît oxidul de calciu.

Acest raport are valoarea :

$$F = \frac{M_{Ca}}{M_{CaO}} = \frac{40}{56} = 0{,}7143.$$

Datele obținute pot fi rezumate astfel :

Cantitatea de substanță cîntărită pentru analiză $G = 0{,}2152$ g.

Cantitatea de oxid de calciu (CaO) rezultată prin calcinare $g = 0{,}1102$ g.

Factorul de transformare a oxidului de calciu în calciu $F = 0{,}7143$.

Cantitatea de calciu (Ca) corespunzătoare oxidului de calciu obținut prin calcinare

$$a = g \times F = 0{,}1102 \times 0{,}7143 = 0{,}07871 \text{ g.}$$

Procentul de calciu se calculează astfel :

Dacă $G = 0{,}2152$ g substanță conțin $a = 0{,}07871$ g Ca,

$$100 \text{ g substanță conțin: } \frac{a}{G} 100 = \frac{g \times F}{G} 100 =$$

$$= \frac{0{,}1107 \times 0{,}7143}{0{,}2152} 100 = \frac{0{,}07871}{0{,}2152} 100 = 36{,}5 \text{ g Ca.}$$

Procentul de calciu în substanța analizată este deci 36,5%.

Calculul făcut din aproape în aproape permite să se deducă formula generală :

$$\boxed{\%_0 \text{ substanță} = \frac{g \times F}{G} 100,}$$

în care F, G, g au semnificațiile arătate mai înainte.

În practica curentă de laborator se va folosi direct formula generală.

B. ANALIZA VOLUMETRICĂ

Analiza volumetrică se bazează pe măsurarea volumului unei soluții titrate (v. Cap. I) care a reacționat total cu substanța care trebuie determinată.

Se cere, de exemplu, să se determine puritatea unui carbonat de sodiu tehnic, adică procentul de carbonat de sodiu din produsul tehnic respectiv.

Pentru a determina conținutul în carbonat de sodiu folosind metoda volumetrică, se procedează în principiu în felul următor.

Se alege, ca și în cazul metodei gravimetrice, un reactiv specific pentru carbonatul de sodiu, cu deosebirea că, în cazul metodei volumetrice, reactivul specific se găsește dizolvat, formînd o soluție titrată, care, după cum s-a mai spus, are concentrația determinată foarte exact. Un astfel de reactiv specific este, în cazul dat, acidul clorhidric. Într-adevăr, acidul clorhidric reacționează total și rapid cu carbonatul de sodiu. Este însă absolut necesar ca produsul tehnic care se analizează să nu conțină și alte substanțe care reacționează cu acidul clorhidric. Această condiție trebuie respectată indiferent de metoda de analiză folosită.

Modul de lucru. Se cîntărește la balanța analitică, ca și în cazul metodei gravimetrice, o cantitate oarecare de carbonat de sodiu tehnic, de exemplu 1,0340 g.

Se dizolvă cantitatea cîntărită într-un volum oarecare de apă distilată.

În vasul care conține proba dizolvată se pun cîteva picături dintr-o substanță numită indicator care, prin schimbarea culorii, arată momentul în care acidul clorhidric a reacționat cu întreaga cantitate de carbonat de sodiu. În cazul dat se folosește ca indicator metiloranj.

Dintr-o biuretă gradată se toarnă, picătură cu picătură, în vasul care conține proba de analizat, soluția titrată de acid clorhidric. Această operație se numește *titrare*. Se produce următoarea reacție:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

În momentul în care tot carbonatul de sodiu a reacționat cu acidul clorhidric, indicatorul își schimbă culoarea (trecînd de la galben la roz). Acest moment se numește *punct* (moment) *de echivalență*.

Se citește volumul soluției de acid clorhidric consumat în reacție și se face calculul procentului de carbonat de sodiu.

Pentru a efectua acest calcul trebuie cunoscută cantitatea de carbonat de sodiu, în grame, conținută în cele 1,0340 g produs brut cîntărit pentru analiză.

Se notează această cantitate cu *a*.

Dacă 1,0340 g produs brut conțin *a* grame carbonat de sodiu, atunci 100 g produs brut conțin $\frac{a}{1,0340}\ 100$ g carbonat de sodiu.

Este deci necesar să se calculeze *a*. Pentru aceasta trebuie să se cunoască :

— concentrația soluției de acid clorhidric folosită pentru titrare ;

— volumul soluției de acid clorhidric consumat.

Se presupune că s-a folosit o soluție de acid clorhidric avînd normalitatea 1 n și factorul $f=1,0051$. Din această soluție s-au consumat, în timpul determinării, 18,8 ml.

Raționamentul este următorul :

Un litru soluție de acid clorhidric 1 n conține prin definiție 36,6 g acid clorhidric ;

1 ml din soluția respectivă conține $\frac{36,5}{1000}=0,0365$ g acid clorhidric.

Se scrie reacția care se produce în timpul determinării (titrării) :

$$\underset{106}{Na_2CO_3}+\underset{2\times36,5}{2HCl}=2NaCl+CO_2+H_2O$$

Din reacția stoechiometrică rezultă :

Dacă $2\times36,5$ g HCl reacționează cu 106 g Na_2CO_3, atunci 0,0365 g HCl vor reacționa cu $\frac{0,0365\times106}{2\times36,5}=0,053$ g Na_2CO_3.

Dacă 0,0365 g HCl, adică 1 ml soluție HCl 1 n reacționează cu 0,053 g Na_2CO_3, atunci 18,8 ml soluție HCl 1 n cu factorul $f=1,0051$ vor reacționa cu 18,8 $(1,0051\times0,053)$ g Na_2CO_3.

Deci

$$a=18,8\,[\text{ml}]\times f\times0,053\,[\text{g/ml}]=$$

$$=18,8\times1,0051\times0,053=1,0052\text{ g }Na_2CO_3.$$

Dacă 1,0340 g produs brut conțin 1,0052 g Na_2CO_3,

100 g produs brun conțin $\frac{1,0052}{1,0340}\ 100=96,2$ g Na_2CO_3.

Deci puritatea carbonatului de sodiu brut este de 96,2%.

Observație. După cum se va vedea mai departe, există mai multe tipuri de reacții care se folosesc în analiza volumetrică. Cu toate acestea, atît principiul metodei, ca și modul de calcul, rămîn practic aceleași.

Operații și metode folosite în analiza volumetrică

Operațiile folosite în analiza volumetrică sînt mai simple decît cele folosite în analiza gravimetrică. Operațiile referitoare la pregătirea probei pentru analiză, cîntărirea și dizolvarea, sînt comune ambelor metode de analiză. După dizolvarea probei, analiza volumetrică folosește operații relativ simple, care se reduc la:

— titrarea substanței dizolvate, care se efectuează cu o soluție titrată, conținînd un reactiv specific. Se reamintește că soluția titrată sau „de lucru" este aceea a cărei concentrație este precis determinată (v. Cap. I);

— măsurarea exactă a volumului soluției titrate care s-a consumat pentru analiză.

Cunoscînd concentrația soluției titrate și volumul acesteia se poate calcula foarte simplu cantitatea, în grame, de substanță analizată și deci și concentrația acesteia în proba cîntărită pentru analiză. Modul de calcul, al cărui principiu este același pentru toate metodele folosite în analiza volumetrică, va fi expus amănunțit pentru diferite cazuri concrete.

Rezultă deci că titrarea și măsurarea volumului soluției titrate consumate înlocuiesc, practic, toate operațiile folosite în analiza gravimetrică, adică precipitarea, filtrarea, spălarea, calcinarea și cîntărirea substanței calcinate. Astfel, timpul necesar efectuării unei analize se reduce foarte mult. În unele cazuri, analiza nu poate fi efectuată decît cu ajutorul metodelor volumetrice.

De aceea, în analizele curente sînt preferate metodele volumetrice de analiză, cu toate că precizia lor este întrucîtva mai mică decît în cazul metodei gravimetrice.

La baza fiecărei metode de analiză volumetrică stă un anumit tip de reacții. Deși numărul acestor reacții este foarte mare, totuși ele pot fi grupate în cîteva categorii. În funcție de această grupare, metodele de analiză volumetrică pot fi clasificate astfel:

1) metode de oxido-reducere (oxidimetria);

2) metoda neutralizării (acidimetria și alcalimetria);

3) metoda precipitării și complexării.

Orice reacție chimică folosită în analiza volumetrică trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

a) să fie practic ireversibilă; în caz contrar, reacția nu este cantitativă și deci nu poate fi folosită pentru analiză;

b) să decurgă repede, practic instantaneu;

c) momentul terminării reacției (punctul de echivalență) trebuie să fie bine determinat și clar vizibil; acest lucru se rea-

lizează, în majoritatea cazurilor, cu ajutorul unor substanțe introduse în cantități foarte mici, numite indicatori, care, în momentul terminării reacției, își schimbă culoarea (virează).

1. Metode de oxido-reducere (oxidimetria)

Metodele de oxido-reducere se bazează pe reacțiile care se produc între două substanțe, dintre care una se numește *oxidant*, iar cealaltă, *reducător*.

Exemple de oxidanți și reducători. Se consideră cîteva elemente și cîțiva compuși mai des întîlniți în practică, de exemplu: zincul Zn, fierul Fe, iodul J_2, sulfatul de fier (II) $FeSO_4$, sulfatul de fier (III) $Fe_2(SO_4)_3$, permanganatul de potasiu $KMnO_4$. Se pune următoarea problemă: Ce caracter au fiecare dintre elementele sau compușii de mai sus, oxidant sau reducător? Răspunsul este următorul: Dacă un element sau un compus chimic oarecare, intrat într-o reacție cu alt compus chimic, își mărește sarcina pozitivă (sau își micșorează sarcina negativă) în timpul reacției, se spune că elementul sau compusul chimic respectiv are caracter reducător. Dacă își micșorează sarcina pozitivă (sau își mărește sarcina negativă), se spune că are un caracter oxidant.

De exemplu, zincul și fierul reacționează cu acidul clorhidric conform reacțiilor:

$$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2 \qquad (I)$$

sau, punînd în evidență sarcinile electrice,

$$Zn+2H^+=Zn^{2+}+H_2$$

de asemenea:

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2 \qquad (II)$$

sau

$$Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2$$

Rezultă că, în reacțiile de mai sus, atît zincul cît și fierul și-au mărit sarcina electrică pozitivă de la zero la două sarcini pozitive. Deci, în aceste reacții, atît zincul cît și fierul se comportă ca reducători.

Alt exemplu este reacția dintre iod și tiosulfat de sodiu :

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6 \qquad (III)$$

sau punînd în evidență sarcinile electrice,

$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2J^- + S_4O_6^{2-}$$

Rezultă că, în această reacție, iodul și-a micșorat sarcina pozitivă, respectiv și-a mărit sarcina negativă. Deci, în această reacție, iodul se comportă ca un oxidant.

Reacția dintre sulfat de fier (II) și permanganat de potasiu constituie un alt exemplu :

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$

$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O \qquad (IV)$$

sau, urmărind variația sarcinilor electrice ale sărurilor de fier și ale permanganatului de potasiu :

$$10Fe^{2+} + 2Mn^{7+} = 10Fe^{3+} + 2Mn^{2+}$$

Rezultă că, în reacția de mai sus, fierul bivalent (II) și-a mărit sarcina pozitivă trecînd în fier trivalent (III) ; deci se comportă ca reducător. Manganul din permanganatul de potasiu, și-a micșorat sarcina pozitivă (de la 7+ la 2+) ; deci este un oxidant. (În compusul $KMnO_4$, manganul este heptavalent, adică are șapte sarcini pozitive.).

Concluzii. 1. Se cunosc o categorie de reacții în care unul dintre compușii care reacționează își mărește sarcina pozitivă (este reducător), iar celălalt își micșorează în mod corespunzător sarcina pozitivă (este oxidant).

Astfel de reacții se numesc reacții de oxido-reducere.

2. În timpul unei reacții de oxido-reducere, creșterea sarcinii pozitive (scăderea sarcinii negative) din membrul stîng al ecuației chimice este obligatoriu egală cu scăderea sarcinii pozitive (creșterea sarcinii negative) din membrul drept ; astfel de reacții își găsesc aplicație în analiza volumetrică, și anume : folosind soluții titrate de oxidanți se pot determina o serie de substanțe cu caracter reducător, și invers.

Metodele care folosesc astfel de reacții se mai numesc și oxidimetrice deoarece, în general, denumirea lor este dată de substanța care în reacția respectivă are rolul oxidantului.

Astfel, metodele care folosesc ca oxidant permanganatul de potasiu se numesc permanganatometrice, cele care folosesc ca oxidant iodul se numesc iodometrice etc.

a. *Permanganatometria*

Permanganatometria este una dintre metodele de analiză volumetrică bazată pe reacții de oxido-reducere, în care oxidantul este permanganatul de potasiu.

Modul de lucru. În toate exemplele concrete de analiză volumetrică care vor fi descrise în cele ce urmează se va presupune că proba care se analizează a fost în prealabil cîntărită, dizolvată și adusă, eventual, la balon cotat. Prin aducerea la balon cotat se înțelege dizolvarea probei cîntărite într-un balon cu volum perfect cunoscut (marcat cu un semn), de exemplu 100 ml, 200 ml, 250 ml, 500 ml etc.

Scopul aducerii soluției la balon cotat este de a nu folosi pentru analiză întreaga cantitate de soluție care conține proba dizolvată, ci numai o parte, de volum cunoscut, făcîndu-se apoi corecția necesară.

În consecință vor fi descrise numai operațiile legate de executarea analizei propriu-zise, și anume:

a) Prepararea soluției titrate a reactivului de analiză (în cazul dat, permanganatul de potasiu).

b) Efectuarea analizei propriu-zise (titrarea substanței dizolvate care se analizează cu reactivul de analiză).

c) Calculul.

Prepararea soluțiilor titrate de permanganat de potasiu. Concentrațiile soluțiilor titrate folosite curent în analiza volumetrică sînt 1 n, 0,5 n, 0,1 n. Modul general de preparare a acestor soluții a fost descris în Cap. I. El va fi reamintit pe scurt, ținînd seamă de particularitățile fiecărei metode de analiză.

Soluția normală (1 n) conține un echivalent-gram de $KMnO_4$ într-un litru de soluție. Soluțiile 0,5 n și 0,1 n conțin 0,5, respectiv 0,1 echivalenți-gram de $KMnO_4$ într-un litru de soluție.

1 echivalent-gram de $KMnO_4 = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31{,}6$ g.

Împărțirea masei moleculare la cinci se explică prin faptul că, în reacțiile de oxido-reducere în mediu acid (care sînt cel mai des folosite în analiză), sarcina electrică pozitivă a ionului mangan din $KMnO_4$ se micșorează cu cinci, și anume de la Mn^{7+} la Mn^{2+} [v. reacția (IV)].

Rezultă:

1 l soluție 1 n conține . . . . . 31,6 g $KMnO_4$,
1 l soluție 0,5 n conține . . . . . $0{,}5 \times 31{,}6 = 15{,}8$ g $KMnO_4$,
1 l soluție 0,1 n conține . . . . . $0{,}1 \times 31{,}6 = 3{,}16$ g $KMnO_4$.

Stabilirea factorului soluțiilor. Soluțiile de $KMnO_4$ obținute prin dizolvarea în balon cotat a cantităților respective, calculate mai sus, nu vor avea concentrațiile riguros egale cu 1 n, 0,5 n, 0,1 n, întrucît în primele zile după prepararea soluțiilor se produce reducerea unei cantități de $KMnO_4$, datorită eventualelor substanțe organice existente chiar și în apa distilată. Pentru ca soluțiile respective să fie titrate, adică să aibă concentrația strict determinată, trebuie să i se stabilească factorul. Factorul, după cum s-a arătat indică abaterea concentrației reale a soluției față de concentrația propusă.

Factorul soluțiilor de $KMnO_4$ se stabilește cu ajutorul soluțiilor titrate de acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Prepararea soluțiilor titrate de acid oxalic a fost descrisă în Cap. I (v. și anexa 2).

Se procedează în felul următor:

Se pregătește un vas conic (Erlenmeyer) pentru titrare. Din soluția titrată de acid oxalic, de exemplu 0,1 n (în cazul cînd și soluția de $KMnO_4$ este aproximativ 0,1 n), se iau cu pipeta 25 ml și se introduc în pahar. Se adaugă aproximativ 4 ml soluție H_2SO_4 2 n.

Într-o biuretă gradată se introduce soluția de permanganat 0,1 n, potrivind nivelul soluției la semnul zero al biuretei.

Se adaugă în vasul conic, sub continuă agitare, treptat, din biuretă, soluția de $KMnO_4$. Deoarece în timpul titrării soluția se răcește, se repetă încălzirea (de obicei două încălziri sînt suficiente).

Titrarea se consideră terminată cînd, la prima picătură adăugată, coloratia slab roz persistă. Se citește volumul de permanganat consumat.

Se presupune că s-au consumat 25,2 ml soluție $KMnO_4$.

Factorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 n este

$$f_{KMnO_4} = \frac{25}{25,2} = 0,9920.$$

Pentru verificare se mai fac 1—2 titrări în mod analog.

Dacă soluția a fost preparată de mai mult timp, se recomandă verificarea factorului înainte de întrebuințare.

Efectuarea analizei. Se determină de exemplu, procentul de $FeSO_4$ conținut într-un sulfat tehnic.

Se cîntăresc 3,110 g sulfat feros tehnic, se dizolvă într-o soluție de H_2SO_4 aproximativ 1 n (în apă, dizolvarea nu este totală, formîndu-se sare bazică) și se aduce la semn cu apă distilată într-un balon cotat de 250 ml.

Se iau din balonul cotat, cu pipeta, 25 ml soluție, se introduc într-un pahar și se titrează cu soluția de permanganat 0,1 n cu

factorul $f=0{,}9920$, pînă la apariția unei colorații roz-gălbui, care persistă. Se presupune că s-au consumat la titrare 19,1 ml permanganat.

Calculul

Se recomandă, în toate cazurile, următoarea succesiune a calculului:

a) Se scrie reacția care se produce în procesul titrării:

$$10FeSO_4+2KMnO_4+8H_2SO_4=$$
$$10\times 152 \quad 2\times 158$$
$$=5Fe_2(SO_4)_3+2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O$$

b) Se calculează cantitatea de $KMnO_4$, în grame, conținută, într-un ml soluție de permanganat 0,1 n.

Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin 3,16 g $KMnO_4$

1 ml soluție 0,1 n conține 0,00316 g $KMnO_4$.

c) Se calculează cantitatea de $FeSO_4$, în grame, corespunzătoare unui mililitru soluție de permanganat 0,1 n.

Dacă 2×158 g $KMnO_4$ reacționează cu 10×152 g $FeSO_4$

$$0{,}00316 \text{ g } KMnO_4 \text{ reacționează cu } \frac{0{,}00316}{2\times 158}\times 10\times 152=$$
$$=0{,}0152 \text{ g } FeSO_4.$$

d) Se raportează titrarea la întreaga cantitate de soluție din balonul cotat.

Dacă 25 ml soluție de analizat au consumat la titrare $19{,}1\times 0{,}9920$ ml $KMnO_4$ 0,1 n,

250 ml consumă $19{,}1\times 0{,}9920\,\frac{250}{25}$ ml $KMnO_4$ 0,1 n.

e) Se calculează cantitatea de $FeSO_4$, în grame, conținută în întreaga cantitate de soluție din balonul cotat.

Dacă 1 ml soluție $KMnO_4$ 0,1 n corespunde la 0,0152 $FeSO_4$

$$19{,}1\times 0{,}9920\,\frac{250}{25} \text{ ml } KMnO_4 \text{ 0,1 n}$$

corespund la

$$0{,}0152\times 19{,}1\times 0{,}9920\,\frac{250}{25}=2{,}870 \text{ g } FeSO_4.$$

f) Se calculează procentul de $FeSO_4$ conținut în sulfatul tehnic.

Dacă 3,110 g sulfat tehnic conțin 2,870 g $FeSO_4$

$$100 \text{ g sulfat tehnic conțin } \frac{2{,}870}{3{,}110}\,100=92{,}2 \text{ g } FeSO_4.$$

Deci procentul de $FeSO_4$ în sulfatul tehnic este 92,2%. Datele calculului pot fi rezumate astfel:

Cantitatea de substanță luată pentru analiză $G = 3{,}110$ g.

Cantitatea de soluție de $KMnO_4$ 0,1 n consumată pentru titrarea a 25 ml soluție de analizat este $N = 19{,}1$ ml.

Factorul soluției de $KMnO_4$ 0,1 n este $f = 0{,}9920$.

Cantitatea de $FeSO_4$, în grame, corespunzătoare la 1 ml soluție $KMnO_4$ 0,1 n, este $T = 0{,}0152$ g.

Volumul balonului cotat care conține proba de analizat este $V = 250$ ml.

Cantitatea de soluție luată pentru analiză este $v = 25$ ml.

Rezultă:

$$\%\,FeSO_4 = \frac{N \times f \times T \times \frac{V}{v}}{G} 100 = \frac{19{,}1 \times 0{,}9920 \times 0{,}0152 \frac{250}{25}}{3{,}110} 100 = 92{,}2.$$

Prin calculul efectuat din aproape în aproape s-a stabilit formula generală:

$$\%\ \text{substanță} = \frac{N \times f \times T \times \frac{V}{v}}{G} 100$$

În practica de laborator se folosește direct formula generală, fără a mai face calculele intermediare.

Observație. Toate mărimile cuprinse în formula generală, cu excepția lui T, nu trebuie calculate, ele rezultînd direct din desfășurarea analizei. Numai valoarea T trebuie calculată. De aceea, în practica de laborator se recomandă următoarea succesiune a calculului:

a) Calculul lui T.

b) Aplicarea formulei generale.

Dacă T este dat, se aplică direct formula generală.

b. *Iodometria*

Iodometria este o metodă de analiză oxidimetrică în care oxidantul este iodul. Rezultă că, prin această metodă, pot fi determinate toate substanțele care reacționează total cu iodul, ca în următoarele exemple:

1) $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$

sau, scriind reacția sub formă ionică:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

Din reacție rezultă că, prin micșorarea sarcinii pozitive (mărirea sarcinii negative), J_2 s-a redus la $2J^-$.

$$2)\ H_2S+J_2=2HJ+S$$

sau

$$S^{2-}+J_2=2J^-+S$$

Din reacție rezultă că J_2 s-a redus la 2HJ (prin mărirea sarcinii negative), iar H_2S s-a oxidat la S (prin micșorarea echivalentă a sarcinii negative).

Operațiile generale legate de executarea analizei sînt aceleași ca și în cazul analizei permanganometrice.

Prepararea soluțiilor titrate de iod. Soluțiile titrate de iod folosite mai frecvent în analiză sînt 0,1 n și 0,2 n.

În anumite cazuri se folosesc și soluții mai diluate ca, de exemplu, 0,01 n, sau mai concentrate, 0,5 n și 1 n.

Modul de preparare a acestor soluții este, din punctul de vedere al calculului, cel cunoscut din exemplele anterioare adică :

— se calculează echivalentul-gram de iod ;

— se dizolvă, după cîntărire, în cantitatea corespunzătoare de apă care se trece la balon cotat.

Exemplul 2. Să se prepare cîte 1 l de soluție de iod 0,1 n, 0,2 n și 0,01 n.

1 echivalent-gram de iod este egal cu :

$$\frac{M_{J_2}}{1}=\frac{127}{1}=127\ g.$$

Împărțirea masei moleculare la unu se explică prin faptul că, în reacțiile de oxido-reducere, sarcina negativă a iodului crește (variază) cu o unitate, și anume de la J la J^-.

Rezultă :

1 l soluție 0,1 n conține . . . . . 0,1×127=12,7 g iod ;
1 l soluție 0,2 n conține . . . . . 0,2×127=25,4 g iod ;
1 l soluție 0,01 n conține . . . . 0,01×127= 1,27 g iod.

Prepararea soluțiilor de o anumită normalitate se face, practic, în felul următor. Deoarece iodul este puțin solubil în apă (o soluție saturată conține circa 3% iod), dizolvarea acestuia se face în soluții apoase concentrate de iodură de potasiu (10—15%). Cantitatea de soluție de iodură de potasiu (KJ) folosită pentru dizoivarea iodului este astfel calculată, încît cantitatea de iodură

să fie de circa trei ori mai mare decît cantitatea de iod care se dizolvă (de exemplu 1,27 g iod se dizolvă în aproximativ $\frac{1,27 \times 3}{0,1} =$ $= 38$ g soluție 10% iodură de potasiu, adică aproximativ $\frac{38}{d}$ ml soluție 10% iodură de potasiu, d fiind densitatea soluției).

Proba de iod cîntărită se trece la balon cotat printr-o pîlnie avînd tubul de scurgere suficient de larg. Iodul de pe pîlnie se spală cu soluția de iodură de potasiu în prealabil preparată și măsurată. Spălarea se continuă cu o cantitate mică de apă distilată pentru a nu dilua soluția de KJ. Se astupă apoi balonul cotat cu dopul și se lasă pînă la dizolvarea totală a iodului. Se aduce balonul cotat la semn, adăugîndu-se apă distilată.

Soluțiile de iod a căror concentrație este cel mult 0,1 n și care conțin cel puțin 4% KJ, se pot considera stabile. Soluțiile mai concentrate de iod își schimbă compoziția prin volatilizarea iodului.

Stabilirea factorului soluțiilor de iod. Factorul soluțiilor de iod se stabilește cu ajutorul soluțiilor titrate de tiosulfat de sodiu cu care iodul reacționează total, sfîrșitul reacției observîndu-se foarte clar cu ajutorul amidonului ca indicator (soluția albastră se decolorează).

Prepararea soluțiilor titrate de tiosulfat de sodiu. Soluțiile de tiosulfat de sodiu de concentrație dorită se prepară în modul cunoscut, adică:

— se calculează echivalentul-gram de tiosulfat;

— proba calculată se cîntărește la balanța analitică și se dizolvă în apă, aducîndu-se la balon cotat.

1 echivalent-gram de tiosulfat de sodiu $= \frac{M_{Na_2S_2O_3}}{1} = 158$ g.

Acest lucru se stabilește astfel:

Se scrie reacția tiosulfatului de sodiu cu iodul, punîndu-se în evidență sarcinile electrice:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 = 2J^- + S_4O_6^{2-}$$

Rezultă că sarcina electrică a două molecule de tiosulfat variază cu doi, trecînd de la $2 \times 2 = 4$ la 2 electroni.

Rezultă că, pentru stabilirea masei echivalente, trebuie să se împartă doi moli de tiosulfat la doi, adică:

$$\frac{2M_{Na_2S_2O_3}}{2} = \frac{2 \times 158}{2} = 158 \text{ g.}$$

Deoarece nu se pot obține direct prin cîntărire soluțiile titrate de tiosulfat, ținînd seamă și de faptul că concentrația soluțiilor

variază în timp datorită reacției tiosulfatului cu bioxidul de carbon și cu oxigenul din atmosferă, este absolut necesar să li se stabilească factorul.

Stabilirea factorului soluțiilor de tiosulfat. Pentru stabilirea factorului soluțiilor de tiosulfat se pot folosi o serie de metode. Mai uzuală este metoda cu bicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$).

Metoda cu bicromat de potasiu este o metodă indirectă, deoarece bicromatul nu reacționează direct cu tiosulfatul.

Această metodă se bazează pe următoarele reacții:

$$K_2Cr_2O_7+6KJ+7H_2SO_4=3J_2+Cr_2(SO_4)_3+4K_2SO_4+7H_2O$$

$$3J_2+6Na_2S_2O_3=6KJ+3Na_2S_4O_6$$

Deci, bicromatul de potasiu reacționează cu iodura de potasiu, dînd iod.

Iodul rezultat din reacție, în cantitate proporțională cu cantitatea de bicromat, reacționează cu tiosulfatul.

Cu alte cuvinte, echivalența dintre bicromat și tiosulfat nu se stabilește direct, ci prin intermediul iodului.

Prepararea soluțiilor titrate de bicromat. Soluțiile titrate de bicromat se prepară ca orice altă soluție titrată, știindu-se că 1 echivalent-gram de bicromat de potasiu este egal cu:

$$\frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6}=\frac{294,22}{6}=49,0370\text{ g.}$$

Acest lucru rezultă din faptul că, în reacțiile de oxido-reducere, cromul se reduce micșorîndu-și sarcina electrică pozitivă cu trei, adică de la șase (în bicromat) la trei (în sulfat de crom). Deoarece bicromatul conține doi atomi de crom, rezultă că sarcina electrică pozitivă variază de la $2\times6=12$ la $2\times3=6$. Rezultă că, în reacția de oxido-reducere, sarcina pozitivă a bicromatului s-a micșorat cu 6.

Deci:

1 l soluție 1 n conține 49,0370 g $K_2Cr_2O_7$,

1 l soluție 0,5 n conține $0,5\times49,0370=24,5185$ g $K_2Cr_2O_7$,

1 l soluție 0,1 n conține $0,1\times49,0370=4,9037$ g $K_2Cr_2O_7$ etc.

Exemplul 3. Să se determine factorul unei soluții de tiosulfat de sodiu 0,1 n, folosind bicromat de potasiu. Cu ajutorul soluției titrate de tiosulfat, să se determine factorul unei soluții de iod 0,1 n.

Se prepară într-un balon cotat, de exemplu de 250 ml, o soluție 0,1 n de bicromat de potasiu.

Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin 4,9037 g $K_2Cr_2O_7$

250 ml soluție 0,1 n conțin $4{,}9037 \frac{250}{1000} = 1{,}2259$ g $K_2Cr_2O_7$.

După prepararea soluției se iau cu pipeta 25 ml soluție de bicromat 0,1 n, la care se adaugă o cantitate de iodură de potasiu de circa patru ori mai mare. Cantitatea de iodură de potasiu se aproximează astfel:

Dacă 25 ml soluție 0,1 n conțin $1{,}2259 \frac{25}{250} = 0{,}12259$ g $K_2Cr_2O_7$, cantitatea de iodură de potasiu care trebuie adăugată este aproximativ $0{,}1226 \times 4 = 0{,}4904$ g.

Se adaugă apoi aproximativ 14 ml soluție de acid sulfuric 2 n.

Se acoperă paharul cu o placă de sticlă pentru a preveni pierderea iodului prin sublimare și se lasă astfel 10 min, deoarece reacția dintre bicromat de potasiu și iodură de potasiu decurge relativ lent. În tot acest timp, paharul trebuie ținut la întuneric, pentru a preveni oxidarea parțială a iodurii de potasiu la iod, reacție favorizată de lumină.

După dizolvarea iodului rezultat din reacția dintre bicromat de potasiu și iodură de potasiu se adaugă, picătură cu picătură, dintr-o biuretă, tiosulfatul de sodiu 0,1 n al cărui factor trebuie stabilit. Pe măsura adăugării tiosulfatului, soluția se deschide la culoare pînă la galben deschis. Se adaugă 2—3 picături de amidon (indicator). Soluția se închide la culoare pînă la albastru intens. Se adaugă în continuare tiosulfat, picătură cu picătură, sub agitare, pînă la dispariția culorii albastre. Culoarea soluției rămîne totuși verde deschisă, datorită prezenței ionilor de crom trivalent (Cr^{3+}). De aceea, momentul virajului trebuie observat cu multă atenție.

Se presupune că, pentru titrarea celor 25 ml soluție 0,1 n bicromat, în modul arătat mai înainte, s-au consumat 24,7 ml soluție tiosulfat 0,1 n.

Factorul soluției de tiosulfat este:

$$f_{Na_2S_2O_3} = \frac{25}{24{,}7} = 1{,}0121.$$

Pentru stabilirea factorului soluției de iod 0,1 n se folosește soluția de tiosulfat de sodiu 0,1 n cu factorul stabilit anterior. Se procedează astfel:

Într-un vas Erlenmeyer se introduc 10 ml soluție de iod 0,1 n, măsurați cu pipeta. Se diluează cu puțină apă. Se adaugă, picătură cu picătură, dintr-o biuretă gradată, tiosulfatul de sodiu,

pînă cînd soluția se deschide la culoare. Se adaugă apoi 2—3 picături de amidon ca indicator, soluția devenind albastră intens. Se continuă titrarea cu tiosulfat pînă la decolorarea soluției.

Se presupune că, pentru titrarea celor 10 ml soluție de iod 0,1 n, s-au consumat 9,6 ml soluție tiosulfat 0,1 n, cu factorul 1,0121.

Factorul soluției de iod se calculează în modul cunoscut, și anume: $9{,}6 \times 1{,}0121 = 10 \times f_{J_2}$.

Rezultă:

$$f_{J_2} = \frac{9{,}6 \times 1{,}0121}{10} = 0{,}9716.$$

E f e c t u a r e a a n a l i z e i. Se determină, de exemplu, puritatea unui sulfit de sodiu tehnic.

Se cîntărește la balanța analitică o cantitate oarecare de sulfit de sodiu tehnic, de exemplu 1,6611 g, se dizolvă în apă distilată, se trece soluția într-un balon cotat de 250 ml și se aduce la semn.

Titrarea directă cu iod

Se iau din balonul cotat, cu pipeta, 25 ml soluție, și se introduc într-un vas Erlenmeyer, se adaugă 2—3 picături de amidon ca indicator și se titrează cu o soluție de iod 0,1 n, avînd factorul 0,9716. În momentul apariției coloratiei albastre persistente, titrarea este terminată. Se presupune că s-au consumat pentru titrare 26,7 ml iod.

Calculul

După cum s-a arătat la descrierea metodei permanganatometrice, calculul se face astfel:

— se calculează *T*, adică grame Na_2SO_3 corespunzătoare unui mililitru soluție de iod 0,1 n;

— se aplică formula generală.

Pentru calculul lui *T* se scrie reacția care se produce în procesul titrării:

$$\underset{126\,g}{Na_2SO_3} + \underset{2\times127\,g}{J_2} + H_2O = 2HJ + Na_2SO_4$$

Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin $0{,}1 \times 127 = 12{,}7$ g J_2.

1 ml soluție 0,1 n conține 0,0127 g J_2.

Dacă 2×127 g J_2 reacționează cu 126 g Na_2SO_3

0,0127 g J_2 reacționează cu $126 \frac{0{,}0127}{2 \times 127} = 0{,}0063$ g Na_2SO_3.

Deci $T = 0{,}0063$ g Na_2SO_3/1 ml soluție iod 0,1 n.
Se aplică formula generală:

$$\%\,Na_2SO_3 = \frac{N_{J_2} \times f_{J_2} \times T \times \frac{V}{v}}{G} 100 =$$

$$= \frac{26{,}7 \times 0{,}9716 \times 0{,}0063 \times \frac{250}{25}}{1{,}6611} 100 = 98{,}3\%.$$

Titrarea indirectă cu tiosulfat

Titrarea directă cu iod a soluțiilor de sulfit se folosește rar în practică, deoarece reacția dintre iod și sulfit, cu toate că este cantitativă, decurge relativ lent. De aceea, în soluția care se analizează se adaugă un exces cunoscut de iod, care apoi se retitrează cu tiosulfat de sodiu. O astfel de titrare se numește indirectă. Se procedează în modul următor.

Se iau, ca și în cazul precedent, 25 ml soluție de sulfit din balonul cotat, și se pun într-un vas conic. Se adaugă din biureta gradată 40 ml soluție de iod 0,1 n. Se titrează excesul de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu cu factorul 1,0121 în modul arătat mai înainte. Pentru titrarea excesului de iod s-au consumat 12,6 ml tiosulfat.

Calculul

Se aplică formula generală:

$$\%\,Na_2SO_3 = \frac{(N_1 \times f_{J_2} - N_2 f_{Na_2S_2O_3})\, T \frac{V}{v}}{G} 100 =$$

$$= \frac{(40 \times 0{,}9716 - 12{,}6 \times 1{,}0121)\, 0{,}0063 \frac{250}{25}}{1{,}6611} 100 = 99\%.$$

Observație. Titrarea indirectă, în special cînd se folosește metoda iodometrică, este întotdeauna mai exactă decît metoda directă, care în general dă rezultate mai mici.

c. *Cromatometria*

Cromatometria este o metodă de analiză oxidimetrică, care folosește ca oxidant bicromatul de potasiu ($K_2Cr_2O_7$).

Bicromatul, spre deosebire de mulți alți oxidanți, este foarte stabil.

Titrul soluțiilor de bicromat se păstrează practic neschimbat timp îndelungat, cu condiția să se prevină evaporarea apei.

Prepararea soluțiilor titrate de bicromat de potasiu a fost descrisă anterior (v. Iodometria).

Punctul de echivalență (sfîrșitul titrării) se observă cu ajutorul indicatorului difenil-amină. În prezența acestui indicator, un mic exces de bicromat de potasiu colorează soluția în albastru.

Indicatorii care își schimbă culoarea în prezența substanțelor oxidante sau reducătoare se numesc indicatori redox. Astfel, forma oxidată a difenil-aminei este colorată în albastru, iar forma redusă este incoloră.

Efectuarea analizei și modul de calcul sînt identice cu cele descrise anterior (v. Permanganatometria și Iodometria).

d. *Bromatometria*

Bromatometria este o metodă de analiză oxidimetrică, care folosește ca oxidant bromatul de potasiu ($KBrO_3$).

Prepararea soluțiilor titrate de bromat de potasiu se prepară ca orice altă soluție titrată, cu următoarele precizări:

1 echivalent-gram de $KBrO_3 = \frac{M_{KBrO_3}}{6} = \frac{167,02}{6} = 27,835$ g.

Împărțirea greutății moleculare la șase se explică prin faptul că, în reacțiile de oxido-reducere, sarcina electrică a bromului variază cu șase electroni. Acest lucru rezultă clar din reacția:

$$KBrO_3 + 6KJ + 6HCl = 3J_2 + KBr + 6KCl + 3H_2O$$

sau

$$Br^{5+} + 6J^- = 3J_2 + Br^-$$

adică sarcina electrică a bromului a variat de la 5+ la 1—, deci cu șase electroni (bromul a primit de la reducătorul KJ șase electroni).

Pentru prepararea soluțiilor titrate de bromat de potasiu, probele necesare se pot cîntări exact. Dacă, totuși, cîntărirea nu prezintă destulă siguranță, se determină indirect, factorul soluției prin titrare, și anume:

La un volum dat, de exemplu 10 ml soluție de bromat de potasiu de o anumită normalitate, se adaugă iodură de potasiu în exces și acid clorhidric 2 n de asemenea în exces (v. Iodometria). Se produce reacția scrisă mai sus, cu punerea în libertate a iodului. După aproximativ 10 min, se consideră că reacția e terminată.

Se titrează iodul rezultat din reacție cu tiosulfat de sodiu, de aceeași normalitate, în prezența amidonului ca indicator, consumîndu-se, de exemplu, 10,2 ml tiosulfat, cu factorul 0,9981.

Se scrie relația cunoscută:

$$10{,}2 \times 0{,}9981 = 10 \times f_{KBrO_3}.$$

Rezultă

$$f_{KBrO_3} = \frac{10{,}2 \times 0{,}9981}{10} = 1{,}0099.$$

Efectuarea analizei. Se cere să se determine, de exemplu, cantitatea de trioxid de arsen dintr-o probă de 1,5221 g, dizolvată și adusă la semn într-un balon cotat de 500 ml.

Cum rezultă și din reacția de mai sus, determinarea se face în mediu acid.

Se iau cu pipeta, din balonul cotat, 25 ml soluție de analizat și se trec într-un pahar; se adaugă acid clorhidric cu densitatea 1,12 g/ml, în exces, și 5—6 picături de metiloranj ca indicator. Se titrează cu bromat de potasiu, consumîndu-se 3,5 ml bromat de potasiu 0,1 n cu factorul 1,0099.

Se produc reacțiile:

$$KBrO_3 + HCl = HBrO_3 + KCl$$

$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 = 2HBr + 3As_2O_5$$

În punctul de echivalență, deci cînd întreaga cantitate de As_2O_3 a reacționat, picătura în exces de soluție de $KBrO_3$ reacționează cu HBr existent în soluție, dînd Br_2, care colorează soluția în galben pai:

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$$

Virajul se observă mai bine dacă se folosesc drept indicatori coloranți azoici care, reacționînd cu bromul, devin incolori.

Calculul

Se aplică metoda generală de calcul.

a) Determinarea lui T (grame As_2O_3 corespunzătoare unui mililitru soluție $KBrO_3$ 0,1 n).

Se scriu reacțiile care se produc în procesul titrării:

$$KBrO_3 + HCl = HBrO_3 + KCl$$

$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 = 2HBr + 3As_2O_5$$

$$2 \times 128{,}9\ g + 3 \times 74{,}9\ g$$

(respectiv 2×167 g $KBrO_3$).

Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin $0,1 \times 27,835 =$
$= 2,7835$ g $KBrO_3$
1 ml soluție 0,1 n conține 0,0027835 g $KBrO_3$.
Dacă 2×167 g $KBrO_3$ reacționează cu $3 \times 74,9$ g As_2O_3

$$0,0027835 \text{ g } KBrO_3 \text{ reacționează cu } 0,0027835 \times \frac{3 \times 74,9}{2 \times 167} =$$

$$= 0,001872 \text{ g } As_2O_3.$$

Deci $T = 0,001872 \frac{\text{g } As_2O_3}{1 \text{ ml soluție } KBrO_3 \text{ 0,1 n}}$.

b) Se aplică formula generală:

$$\%\, As_2O_3 = \frac{N \times f \times T \frac{V}{v}}{G} 100 =$$

$$= \frac{3,5 \times 1,099 \times 0,001872 \frac{500}{25}}{1,5221} = 8,75\%.$$

e. *Bromometria*

Bromometria este o metodă de analiză oxidimetrică, care folosește drept oxidant un amestec de bromat și bromură de potasiu ($KBrO_3 + KBr$). Bromatul de potasiu nu reacționează direct cu compusul care se determină, ci prin intermediul bromului care rezultă din reacția dintre $KBrO_3$ și KBr în mediu acid:

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O$$

Bromul reacționează cu compusul care se determină.

Cunoscînd cantitatea de brom care a intrat în reacție, se efectuează calculul.

Prepararea soluțiilor titrate de bromat-bromură. Soluțiile titrate de bromat-bromură de potasiu se prepară în modul arătat la prepararea soluțiilor de bromat de potasiu, cu deosebirea că în soluție se dizolvă și o cantitate de bromură în exces.

De exemplu, pentru prepararea soluției 0,1 n se dizolvă în apă distilată 2,7835 g $KBrO_3$; în soluție se adaugă 10 g KBr. Soluția se trece la balon cotat de 1 l și se aduce la semn.

Determinarea factorului soluțiilor de bromat-bromură de potasiu se face ca și în cazul soluțiilor de bromat de potasiu.

Efectuarea analizei. Această metodă se folosește cu succes atît la determinarea directă a substanțelor organice

care reacționează cantitativ cu bromul, ca fenolul, anilina etc., cît și la determinarea indirectă a unor substanțe anorganice care dau precipitate cu anumite substanțe organice care se bromurează, de exemplu aluminiul, magneziul, nichelul, cobaltul, zincul, cuprul, manganul. Acestea dau precipitate cu o-hidroxichinolina (sau simplu oxichinolină) care, la rîndul ei, se bromurează cantitativ.

Exemplul 4. Să se determine puritatea unui fenol tehnic.

Se cîntărește la balanța analitică o cantitate oarecare de fenol tehnic, de exemplu 0,4614 g, și se dizolvă în apă distilată (fierbinte).

Se trece apoi soluția într-un balon cotat de 250 ml, se agită bine, și se aduce la semn.

Se iau cu pipeta 10 ml soluție și se trec într-un vas Erlenmeyer. Se adaugă aproximativ 5 ml HCl concentrat.

Se titrează cu soluție 0,1 n de bromat-bromură de potasiu, pînă la apariția culorii galbene deschise, sau pînă la colorarea în albastru a hîrtiei de filtru îmbibate cu amidon și iodură de potasiu (KJ).

Pentru titrare s-au consumat 11,3 ml soluție 0,1 n de bromat-bromură cu factorul $f = 1{,}0012$.

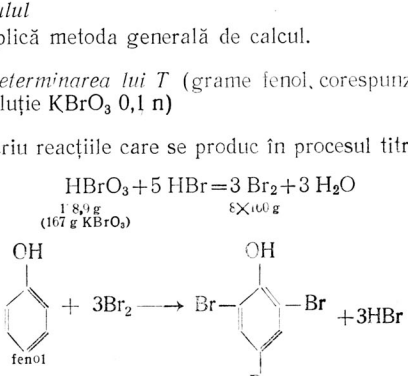
Calculul

Se aplică metoda generală de calcul.

a) *Determinarea lui T* (grame fenol, corespunzătoare unui mililitru soluție $KBrO_3$ 0,1 n)

Se scriu reacțiile care se produc în procesul titrării:

$$\underset{\substack{1\ 8{,}9\ g\\ (167\ g\ KBrO_3)}}{HBrO_3} + 5\ HBr = \underset{6\times 160\ g}{3\ Br_2} + 3\ H_2O$$



Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin $0{,}1 \times 27{,}835 = 2{,}7835$ g $KBrO_3$

1 ml soluție 0,1 n conține 0,0027835 g $KBrO_3$.

Dacă 167 g $KBrO_3$ reacționează, *prin intermediul bromului*, cu 94 g fenol, atunci 0,0027835 g $KBrO_3$ reacționează cu

$$0{,}0027835 \frac{94}{167} = 0{,}001567 \text{ g fenol.}$$

Deci :

$$T = 0{,}001567 \frac{\text{g fenol}}{1 \text{ ml soluție } KBrO_3\ 0{,}1\ n}$$

b) Se aplică formula generală :

$$\%\text{ fenol} = \frac{N \times f \times T \times \frac{V}{v}}{G} 100 =$$

$$= \frac{11{,}3 \times 1{,}0012 \times 0{,}001567 \times \frac{250}{10}}{0{,}4614} 100 = 96{,}05.$$

f. *Alte metode oxidimetrice*

În analiza oxidimetrică se folosesc, în anumite cazuri, și alte metode, de exemplu :

Cerimetria folosește drept oxidant sărurile ceriului tetravalent Ce^{4+}, care se reduc foarte ușor la ceriu trivalent Ce^{3+}.

Sfîrșitul titrării (virajul) se observă prin decolorarea soluției galbene (sărurile ceriului tetravalent sînt gălbui, iar ale ceriului trivalent sînt incolore).

Soluția titrată se prepară din sarea :

$$Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2\,H_2O.$$

Factorul soluției se stabilește cu ajutorul soluțiilor titrate de oxalat de amoniu, ca și în cazul permanganatului de potasiu.

Sărurile de ceriu se folosesc aproape în toate cazurile în care se folosește și permanganatul de potasiu, cu deosebirea că sînt mai stabile decît acesta din urmă.

Titanometria folosește ca reducător sărurile titanului trivalent (Ti^{3+}), deoarece Ti^{3+} se oxidează foarte ușor la Ti^{4+}.

Sulfatul de titan trivalent $Ti_2(SO_4)_3$ (spre deosebire de clorură) este stabil, păstrîndu-și concentrația, practic, neschimbată, aproape 20 de ore.

De obicei, înaintea preparării soluțiilor de lucru (titrate) se reduce titanul cu amalgam de zinc.

Factorul soluției se stabilește cu ajutorul soluțiilor titrate de permanganat de potasiu.

2. **Metoda neutralizării**
(Acidimetria și alcalimetria)

La baza metodei neutralizării stau reacțiile dintre acizi și baze, numite și reacții de neutralizare.

Din punctul de vedere al metodei de analiză, acizii sînt compuși chimici care au în componența lor unu sau mai mulți ioni de hidrogen disociabili în soluție apoasă. Astfel sînt: acidul clorhidric (HCl), acidul sulfuric (H_2SO_4), acidul fosforic (H_3PO_4), acidul acetic (CH_3COOH) etc.

Dacă se udă cu soluție apoasă dintr-un acid oarecare hîrtia albastră de turnesol, aceasta se înroșește. Se spune că soluția are reacție acidă. Această reacție acidă se datorește prezenței în soluție a ionilor de hidrogen (H^+). Cu cît cantitatea de ioni de hidrogen pe unitatea de volum (adică concentrația ionilor de hidrogen) este mai mare, cu atît soluția este mai acidă. Dacă în locul hîrtiei de turnesol se folosește o altă substanță (indicator), aceasta capătă în mediu acid o culoare caracteristică (de exemplu indicatorul metiloranj are în mediu acid culoarea roșie-roză).

Bazele pot fi considerate compuși chimici care au în componența lor unu sau mai mulți ioni hidroxil (OH^-); astfel sînt hidroxidul de sodiu ($NaOH$), hidroxidul de calciu [$Ca(OH)_2$] etc.

Dacă în soluția apoasă a unui hidroxid oarecare se introduce hîrtie roșie de turnesol, aceasta se înălbăstrește. Se spune că soluția are reacție bazică.

Indicatorul metiloranj capătă o nuanță galbenă.

Reacția bazică se datorește prezenței în soluție a ionilor OH^-. Cu cît concentrația ionilor hidroxil este mai mare, cu atît soluția este mai bazică.

Dacă în soluția unui acid oarecare se adaugă, picătură cu picătură, din soluția unei baze oarecare, aciditatea soluției scade treptat. Dacă dimpotrivă, în soluția unei baze se adaugă acid, picătură cu picătură, bazicitatea soluției scade treptat.

Atît scăderea acidității în primul caz, cît și scăderea bazicității, în al doilea caz, se datoresc reacției dintre ionii de hidrogen și ionii de hidroxil:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

În momentul în care numărul de ioni H^+ devine egal cu numărul de ioni OH^-, soluția devine neutră (nu este nici acidă, nici bazică). Momentul în care soluția a devenit neutră se numește *moment* sau *punct de echivalență*.

Acest punct de echivalență poate fi ușor observat cu ajutorul unui indicator aflat în soluție. Pe aceasta se bazează metoda neutralizării.

Rezultă că prin această metodă pot fi determinați atît acizii (prin adăugarea unor soluții titrate de hidroxid pînă la punctul de echivalență), cît și bazele (prin adăugarea unor soluții titrate de acid). Trebuie precizat însă că prin această metodă pot fi determinate, de asemenea, și unele săruri care reacționează cantitativ, fie cu acizii, fie cu bazele, cum sînt Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ etc.

a. *Reactivi folosiți în acidimetrie și în alcalimetrie*

În acidimetrie se folosesc de obicei, ca reactivi, soluții titrate de acid clorhidric și acid sulfuric.

În alcalimetrie se folosesc soluții titrate de hidroxid de sodiu. Pot fi folosite, de asemenea, soluții titrate de hidroxid de potasiu și de hidroxid de bariu.

Cel mai mult se folosesc, în practică, soluții titrate de concentrație 1 n și 0,1 n.

Prepararea soluțiilor de concentrație dorită a fost descrisă în Cap. I (v. și anexa 2). În cele ce urmează se reamintesc pe scurt următoarele date:

1 l soluție 1 n conține 36,5 g HCl,

1 l soluție 0,1 n conține $0{,}1 \times 36{,}5 = 3{,}65$ g HCl,

1 l soluție 1 n conține $\frac{98}{2} = 49$ g H_2SO_4,

1 l soluție 0,1 n conține $0{,}1 \times 49 = 4{,}9$ g H_2SO_4,

1 l soluție 1 n conține 40 g NaOH,

1 l soluție 0,1 n conține $0{,}1 \times 40 = 4$ g NaOH etc.

Observație. Cu toate că se cunoaște un număr foarte mare de acizi și de baze, totuși, numărul celor folosiți pentru determinări analitice prin metoda neutralizării este foarte restrîns, reducîndu-se practic la reactivii enumerați mai sus.

Explicația este următoarea: Pentru determinări cantitative nu pot fi folosiți decît acizii și bazele *tari*, adică cei care în soluție sînt practic total disociați în ioni, cum sînt acizii clorhidric și sulfuric, hidroxizii de sodiu, de potasiu și bariu.

Acizii și bazele care în soluție sînt puțin disociați în ioni se numesc *acizi slabi* sau *baze slabe*. Astfel sînt acidul acetic, amoniacul etc. Aceștia nu pot fi folosiți pentru determinări cantitative.

Aceste lucruri trebuie bine înțelese, deoarece ele stau la baza folosirii corecte a metodei neutralizării.

De aceea trebuie lămurite următoarele probleme:

1) Cum se poate aprecia „tăria" unui acid sau a unei baze?

2) De ce pentru determinări cantitative cu metoda neutralizării nu pot fi folosiți decît acizii și bazele tari?

Răspunsul la prima întrebare poate fi dat cu ajutorul noțiunii de *p*H.
Răspunsul la a doua întrebare rezultă clar, dacă se cunosc:
a) modul în care variază *p*H-ul soluțiilor în timpul neutralizării (curbele de titrare);
b) mijloacele care permit observarea variației *p*H-ului în timpul neutralizării (indicatorii).

b. *Concentrația ionilor de hidrogen, p*H

Se prepară, de exemplu, următoarele soluții:
1) soluție 0,1 n HCl,
2) soluție 0,05 n HCl,
3) soluție 0,01 n KOH.

În aceste soluții, atît HCl cît și KOH sînt, practic, complet disociați în ioni:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$

$$KOH = K^+ + OH^-$$

deci fiecare moleculă de HCl generează un cation H^+ și un anion Cl^-, respectiv fiecare moleculă de KOH generează un cation K^+ și un anion OH^-.

Din cele spuse rezultă că ionii din soluție au următoarele concentrații:

În soluția 1, $[H^+] = [Cl^-] = 0{,}1$ ioni-gram/l $= \frac{1}{10} = 10^{-1}$;

În soluția 2, $[H^+] = [Cl^-] = 0{,}05$ ioni-gram/l $= \frac{1}{100} 5 = 5 \cdot 10^{-2}$;

În soluția 3, $[K^+] = [OH^-] = 0{,}01$ ioni-gram/l $= \frac{1}{100} = 10^{-2}$,

în care $[H^+]$, $[Cl^-]$, $[K^+]$, $[OH^-]$ reprezintă concentrațiile ionilor în soluțiile respective, exprimate în ioni-gram/l.

În calculele practice este incomod să se scrie concentrațiile în modul arătat mai sus, adică 10^{-1}, $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-2} etc. De aceea s-a propus ca în locul concentrațiilor să se lucreze cu logaritmul concentrațiilor luat cu semn schimbat, adică:

Pentru soluția 1:

$$-\lg [H^+] = -\lg [Cl^-] = -\lg 10^{-1} = -(-1) = 1.$$

Pentru soluția 2:

$$-\lg [H^+] = -\lg [Cl^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = -(0{,}7 - 2) = 1{,}3.$$

Pentru soluția 3 :

$$-\lg [K^+] = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-2} = -(-2) = 2.$$

Se obișnuiește, pentru prescurtare, ca în loc de $-\lg [H^+]$, $-\lg [OH^-]$ etc. să se scrie *p*H, *p*OH etc.

Concluzie. *p*H = $-\lg [H^+]$ este un mod comod de a exprima concentrația ionilor de hidrogen în soluție. Fără a intra în amănunte, se precizează că *p*H-ul poate fi atît calculat cît și măsurat prin diferite metode chimice sau electrice, avînd un rol foarte important în analiză. De aceea se va insista mai mult asupra lui.

C a l c u l u l *p*H - u l u i ș i a l *p*O H - u l u i.

Exemplul 5. Să se calculeze *p*H-ul și *p*OH-ul apei distilate (la 22 °C).

Apa disociază în ioni conform reacției :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Această disociere nu este însă totală (ca în cazul HCl, KOH).

Pentru a calcula în ce proporție disociază apa în ioni $[H^+]$ și $[OH^-]$ se aplică legea acțiunii maselor, care se enunță astfel : În starea de echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor finale și produsul concentrațiilor substanțelor inițiale al reacției este constant.

Aplicînd această lege la reacția de disociere a apei, se poate scrie :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = \text{constant} = K_{H_2O},$$

unde :

K_{H_2O} este constanta de disociație a apei ;

$[H_2O]$ — concentrația apei nedisociate, exprimată în mol/l ;

$[H^+]$ și $[OH^-]$ — concentrația ionilor de hidrogen, respectiv, hidroxil, exprimată în ioni-gram/l.

Se știe că $K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$ (determinată experimental) ;

$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55{,}5$ mol/l (calculată).

Calculul se face astfel :

Un litru de apă cîntărește practic 1000 g și conține $\frac{1000}{18} = 55{,}5$ mol apă, 18 fiind masa moleculară a apei, exprimată în g/mol.

Rezultă:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \times [H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \times 55{,}5 = 10^{-14};$$

însă

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}.$$

Deci, concentrația ionilor de hidrogen $[H^+]$ în apă (la 22 °C) este 10^{-7}.

Rezultă:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7;$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-7} = -(-7) = 7.$$

Concluzii. 1) Deoarece apa distilată este neutră din punct de vedere chimic, rezultă că soluțiile care au $pH = 7$ sînt neutre (nu sînt nici acide, nici bazice). Soluțiile acide au $pH < 7$; soluțiile bazice au $pH > 7$.

În orice soluție, suma $pH + pOH$ este constantă și egală cu 14, adică $pH + pOH = 14$. De aceea, noțiunea de pH este suficientă pentru a caracteriza atît aciditatea, cît și bazicitatea soluțiilor.

De exemplu:

soluții acide: $pH = 3$ $(pOH = 14 - 3 = 11)$; $pH = 5{,}6$ $(pOH = 14 - 5{,}6 = 8{,}4)$

soluții neutre: $pH = 7$ $(pOH = 14 - 7 = 7)$

soluții bazice: $pH = 8{,}2$ $(pOH = 14 - 8{,}2 = 5{,}8)$; $pH = 13$ $(pOH = 14 - 13 = 1)$ etc.

Exemplul 6. Să se calculeze pH-ul unei soluții 0,1n de hidroxid de sodiu.

Soluția de NaOH disociază în ioni conform reacției:

$$NaOH = Na^+ + OH^-$$

Disocierea fiind practic totală (NaOH este o bază tare), concentrația ionilor hidroxil $[OH^-]$ este de asemenea 0,1 **n**, adică 10^{-1} n.

Rezultă:

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 10^{-1} = -(-1) = 1;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1 = 13.$$

Exemplul 7. Să se calculeze pH-ul unei soluții 0,01 n de acid formic.

Soluția de acid formic disociază în ioni conform reacției:

$$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$$

Spre deosebire, însă, de acizii tari (de exemplu HCl, H_2SO_4), acesta nu disociază total (este un acid slab).

Aplicînd și în acest caz legea acțiunii maselor se poate scrie:

$$\frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = \text{constant} = K_{HCOOH}$$

Deoarece $[H^+] = [HCOO^-]$, rezultă:

$$K_{HCOOH} = \frac{[H^+]^2}{[HCOOH]}$$

sau

$$[H^+]^2 = K_{HCOOH} \times [HCOOH],$$

unde

K_{HCOOH} este constanta de disociație a acidului formic $= 2 \cdot 10^{-4}$ (determinată experimental);

$[HCOOH] = 0{,}01 = 10^{-2}$ (din datele problemei).

Rezultă:

$$[H^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 1{,}41 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg (1{,}41 \cdot 10^{-3}) = -(0{,}15 - 3) = 2{,}85.$$

Exemplul 8. Să se calculeze *p*H-ul unei soluții 0,1 n de hidroxid de amoniu.

Soluția de hidroxid de amoniu disociază în ioni conform reacției:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Spre deosebire, însă, de bazele tari (ca NaOH, KOH), aceasta nu disociază total (este o bază slabă).

Ca și în cazul precedent se poate scrie:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \text{constant} = K_{NH_4OH}$$

Deoarece $[OH^-] = [NH_4^+]$, se poate scrie:

$$K_{NH_4OH} = \frac{[OH^-]^2}{[NH_4OH]}$$

sau

$$[OH^-]^2 = K_{NH_4OH} \cdot [NH_4OH],$$

unde

K_{NH_4OH} este constanta de disociație a hidroxidului de amoniu = $= 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ (determinată experimental);

$[NH_4OH] = 0{,}1 = 10^{-1}$ (din datele problemei).

Rezultă:

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3};$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg (1{,}34 \cdot 10^{-3}) = -(0{,}128 - 3) = 2{,}872;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}872 = 11{,}128.$$

Concluzie. Acizii și bazele tari disociază practic total. Pentru calculul *p*H-ului este deci suficient să se cunoască numai concentrația soluțiilor respective.

Acizii și bazele slabe nu disociază total. Pentru calculul *p*H-ului este necesar să se cunoască nu numai concentrația soluțiilor, ci și constanta de disociație. Cu cît această constantă este mai mică, cu atît acidul sau baza respectivă sînt mai slabe.

Deci *p*H-ul soluțiilor poate servi ca mijloc de apreciere a „tăriei" acizilor și bazelor.

*Variația p*H*-ului soluțiilor în timpul neutralizării* (despre curbele de titrare).

Exemplul 9. Se iau 20 ml soluție 0,1 n HCl și se neutralizează treptat cu soluție 0,1 n de NaOH. Se urmărește experimental variația *p*H-ului soluției de HCl în timpul neutralizării (titrării), întocmindu-se următoarea tabelă:

Numărul de mililitri soluție NaOH 0,1 n adăugați în timpul titrării		Variația *p*H-ului soluției de HCl în timpul titrării	
Adaosuri mari de NaOH	0	1	Variație lentă a *p*H-ului
	18	2	
	19,8	3	
Adaosuri foarte mici de NaOH	19,98	4	Variație bruscă a *p*H-ului
	20	7	
	20,2	10	

Titrînd deci un acid tare (HCl) cu o bază tare (NaOH) se observă că, la început, *p*H-ul crește lent, deși se adaugă o cantitate mare de NaOH la neutralizare, pentru ca, la un moment dat (în jurul punctului neutru), să varieze brusc la adaosuri foarte mici de NaOH.

Reprezentînd grafic variația *p*H-ului în timpul titrării (neutralizării) acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu, se obține curba titrării respective (fig. 3, *a*).

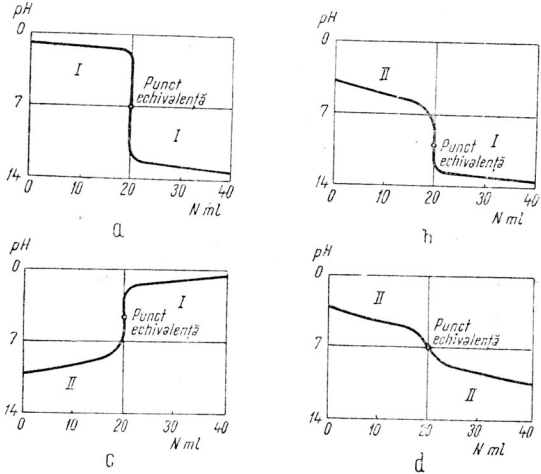


Fig. 3. Curbe de titrare (metoda neutralizării) :
a – acid tare+bază tare ; *b* – acid slab+bază tare ; *c* – bază slabă+acid tare ; *d* – acid slab+bază slabă.

Se repetă experiența precedentă pentru următoarele cazuri :

— Titrarea în aceleași condiții a unei soluții de acid acetic cu o soluție de hidroxid de sodiu (acid slab, bază tare).

— Titrarea unei soluții de hidroxid de amoniu cu acid clorhidric (bază slabă, acid tare).

— Titrarea unei soluții de acid acetic cu hidroxid de amoniu (acid slab, bază slabă).

Reprezentînd grafic rezultatele experiențelor, se obțin curbele de titrare corespunzătoare (fig. 3, *b, c, d*). Se observă că aceste curbe diferă de la caz la caz.

Folosirea corectă a curbelor de titrare stă la baza metodei neutralizării. Acest lucru va rezulta clar după ce se vor analiza indicatorii, adică substanțele care permit observarea variației *p*H-ului în timpul neutralizării (titrării).

c. *Indicatori de neutralizare*

Metoda cea mai comodă pentru stabilirea punctului de echivalență (sfîrșitul titrării), la titrarea unui acid cu o bază, sau invers, este folosirea indicatorilor. Aceștia sînt substanțe organice a căror culoare se schimbă în funcție de mediul în care se află (acid sau bazic).

Indicatorii sînt acizi sau baze slabe, care în soluție sînt foarte puțin disociați în ioni. În timpul titrării ei se transformă în sărurile respective. Ionul indicatorului (anion sau cation) are o culoare diferită de aceea a indicatorului nedisociat. Aceasta explică schimbarea culorii în momentul neutralizării.

Turnesolul este o materie colorantă cu structură chimică încă necunoscută, izolată dintr-un lichen. Se utilizează îmbibat în hîrtie de filtru: culoarea este roșie în soluție acidă și albastră în soluție bazică.

Fenolftaleina este incoloră în soluție acidă și roșie în soluție bazică.

Metiloranjul este roșu în soluție acidă și galben în soluție bazică.

Atît fenoftaleina cît și metiloranjul sînt acizi slabi. Schimbarea culorii se datorește faptului că anionul are altă structură chimică decît acidul nedisociat.

Să considerăm cazul fenolftaleinei.

S-a constatat că la *p*H=8,5, numai 10% din indicator este disociat în ioni, iar la *p*H=10,5 se disociază mai mult decît 90%. De aceea, schimbarea culorii (de la incolor la roșu-purpuriu) se face începînd aproximativ la *p*H=8,5, intervalul de virare fiind *p*H=8,5--10,5.

Alți indicatori au alte intervale de virare (schimbare a culorii):

	*p*H
Metiloranj	3,1— 4,5
Roșu-metil	4,7— 6,4
Turnesol	5,0— 8,0
Roșu-cresol	7,2— 8,8
Fenolftaleină	8,5—10,5

Cunoscînd aceste date este ușor să se aleagă indicatorul cel mai potrivit pentru o anumită titrare.

Alegerea indicatorului. Alegerea indicatorului se face cunoscînd alura curbei de titrare. După cum s-a arătat mai înainte, această alură diferă de natura titrării, și anume:

a) La titrarea unui acid tare cu o bază tare (sau invers), *p*H-ul crește brusc în punctul de echivalență, de la 4 la 10 (sau invers). De aceea, la titrarea acizilor sau a bazelor tari cu baze sau acizi tari poate fi folosit oricare dintre indicatorii de mai sus.

b) La titrarea unui acid slab cu o bază tare *p*H-ul variază încet pînă ce atinge punctul neutru (*p*H=7) și apoi crește brusc după aceeași curbă ca la titrarea acidului tare cu o bază tare. Din fig. 4 rezultă că metiloranjul nu indică exact punctul de echivalență, fiindcă domeniul lui de virare corespunde unei regiuni în care un adaos mare de bază produce o variație mică a *p*H-ului. În schimb, fenolftaleina variază în regiunea verticală a curbei, deci poate fi utilizată.

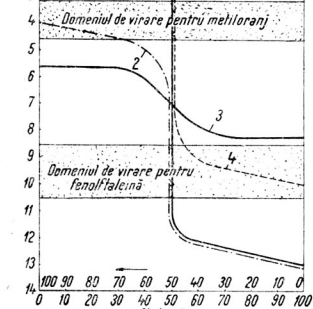


Fig. 4. Curbe de titrare (metoda neutralizării):
1 – acid tare+bază tare; *2* – acid slab+bază tare; *3* – acid slab+bază slabă; *4* – bază slabă+acid tare.

c) La titrarea unui acid tare cu o bază slabă, curba de titrare se suprapune la început peste curba de titrare a acidului tare cu baza tare, dar după punctul neutru, înclinația ei este mult mai mică. Rezultă deci că fenolftaleina nu poate fi folosită, deoarece virează abia după ce s-a adăugat un exces de hidroxid. În schimb, metiloranjul și roșulmetil indică clar punctul final al titrării.

d) La titrarea unui acid slab cu o bază slabă se constată că nici un indicator nu virează brusc în punctul de echivalență. De aceea, astfel de titrări nu se folosesc în practică.

d. *Soluții tampon*

În exemplele de calcul al *p*H-ului s-a arătat că, dacă se dizolvă, de exemplu, într-un litru de apă distilată, 0,01 mol HCl, în soluția 0,01 n astfel obținută, concentrația ionilor H^+ este

0,01 ion-gram/l (sau 10^{-2} ion-gram/l). În consecință, *p*H-ul soluției s-a micșorat de la 7 la 2;

Dacă în loc de HCl se dizolvă aceeași cantitate de NaOH, *p*H-ul soluției crește de la 7 la 12. Rezultă că adăugarea unor cantități mici de acid sau de bază tare produce o variație importantă a *p*H-ului.

Dacă, în aceeași cantitate de apă, înainte de a introduce HCl sau NaOH, se adaugă un amestec de CH_3COOH (acid acetic) și CH_3COONa (acetat de sodiu), adică un acid slab și o sare a acestuia (de exemplu cîte 0,1 mol/l), se observă că introducerea a 0,01 mol HCl modifică *p*H-ul soluției foarte puțin (în cazul dat, de la 4,73 la 4,64). Acest lucru se explică prin faptul că HCl reacționează cu CH_3COONa, dînd CH_3COOH — acid slab, ale cărui molecule disociază foarte puțin.

Dacă s-ar introduce, în loc de HCl, 0,01 mol NaOH, se observă, de asemenea, o variație foarte mică a *p*H-ului (în cazul dat, de la 4,73 la 4,82).

Dacă în loc să se adauge HCl sau NaOH, se diluează această soluție de 100 de ori, se observă că *p*H-ul soluției rămîne practic neschimbat (adică 4,73), deoarece concomitent cu diluarea soluției crește gradul de disociere al CH_3COOH și astfel micșorarea concentrației ionilor H^+ datorită diluării este compensată.

Concluzie. Amestecurile formate dintr-un acid slab și o sare a sa în soluție au rolul de regulator al concentrației ionilor H^+ din soluția respectivă. De aceea, astfel de soluții se numesc *tampon*.

Soluțiile tampon pot fi formate, de asemenea, dintr-o bază slabă și o sare a acesteia; de exemplu NH_4OH și NH_4Cl. Același rol îl au și amestecurile formate din sărurile de diferite bazicități ale acizilor polibazici; de exemplu NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4.

Importanța soluțiilor tampon. Soluțiile tampon au un rol foarte important în viața organismelor, menținînd *p*H-ul constant (de exemplu *p*H-ul sîngelui etc.).

În practica analitică, soluțiile tampon permit efectuarea cu succes a unor analize sensibile la variații de *p*H. De exemplu, în cazul separării ionilor Ba^{2+} de ionii Sr^{2+}, prin precipitarea ionilor Ba^{2+} ca cromat, dacă *p*H-ul <5 precipitarea ionilor Ba^{2+} este incompletă, iar dacă *p*H-ul >5 are loc și precipitarea ionilor Sr^{2+}. De asemenea, soluțiile tampon au un rol deosebit în analiza complexonometrică (v. Complexonometria).

Calculul *p*H-ului soluțiilor tampon se efectuează ca și calculul *p*H-ului acizilor și al bazelor slabe. De aceea nu se va insista asupra lui.

e. *Efectuarea analizei prin metoda neutralizării*

Operațiile legate de folosirea acestei metode sînt comune tuturor metodelor volumetrice. Așa cum s-a arătat la descrierea metodelor de oxido-reducere, ele constau în:

a) Prepararea soluției titrate a reactivului de analiză (în cazul dat, un acid sau o bază).

b) Efectuarea analizei propriu-zise (titrarea).

c) Calculul.

Prepararea soluțiilor titrate de acizi și baze a fost descrisă pe larg (v. Cap. I).

Titrarea este o operație simplă, comună ca execuție tuturor metodelor volumetrice. Succesul titrării în metoda neutralizării constă în alegerea corectă a indicatorilor și în respectarea condițiilor de lucru prescrise.

Efectuarea calculului se bazează pe același raționament folosit în orice determinare volumetrică (v., de exemplu, metodele de oxido-reducere).

Exemplul 10. Să se determine concentrația unei soluții de acid clorhidric, în g/l.

Se face o încercare preliminară, pentru a stabili concentrația aproximativă a acidului. Pentru aceasta se iau, de exemplu, 5 ml acid, se diluează pînă la 20—25 ml, și se titrează cu soluție de hidroxid de sodiu. Pe baza cantității de hidroxid consumate se apreciază concentrația soluției.

Observație. Încercarea preliminară este necesară pentru a stabili aproximativ pînă la ce volum trebuie diluată proba de acid luată pentru analiză, astfel încît să se ajungă la o concentrație de același ordin de mărime cu cea a hidroxidului folosit pentru titrare (1 n, 0,1 n etc.). Respectarea acestei măsuri mărește precizia determinării.

Efectuarea determinării se face pe baza încercării preliminare; se iau cu pipeta de exemplu 25 ml soluție de acid și se aduc la semn într-un balon cotat de 250 ml.

Se iau din balonul cotat, cu pipeta, 50 ml, se introduc într-un vas Erlenmeyer și se titrează cu NaOH 0,1 n cu factorul $f = 1{,}0011$, în prezența indicatorului metiloranj, consumîndu-se 24,6 ml.

Calculul

După cum s-a mai arătat (v. permanganatometria), calculul se face astfel:

— se calculează T, în cazul dat grame HCl corespunzătoare unui mililitru soluție NaOH 0,1 n;

— se aplică formula generală.

Pentru calculul lui T se scrie reacția de neutralizare:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$
$$36{,}5\ g \quad 40\ g$$

Dacă 1000 ml soluție 0,1 n conțin $0{,}1 \times 40 = 4$ g NaOH,
1 ml soluție 0,1 n conține 0,004 g NaOH.

Dacă 40 g NaOH reacționează cu 36,5 g HCl,
0,004 g NaOH reacționează cu $36{,}5 \times \frac{0{,}004}{40} =$
$= 0{,}00365$ g HCl.

Deci $T = 0{,}00365 \frac{g\ HCl}{1\ ml\ NaOH\ 0{,}1\ n}$.

Apoi, aplicînd formula generală, se calculează cantitatea de HCl, în grame, din proba luată pentru analiză (25 ml soluție inițială):

$$HCl(grame) = N \times f \times T \frac{V}{v} = 24{,}6 \times 1{,}0011 \times 0{,}00365 \frac{250}{50} = 0{,}45.$$

Dacă 25 ml soluție HCl luată pentru analiză conțin 0,45 g HCl.

$$1000\ ml \quad conțin \quad 0{,}45 \frac{1000}{25} = 18\ g.$$

Deci concentrația soluției de acid clorhidric este 18 g/l.

3. Metoda precipitării și complexării

Metoda precipitării este o metodă volumetrică de analiză bazată pe reacții de formare a precipitatelor.

Cu toate că există multe reacții care dau precipitate, totuși numai cîteva dintre ele pot fi folosite în scopuri analitice, și anume numai acelea la care se poate observa exact sfîrșitul reacției de formare a precipitatului, adică a punctului de echivalență.

Astfel sînt:

— Reacțiile de precipitare cu săruri de argint (argentometria).

— Reacțiile de precipitare folosind tiocianați (rodanometria).

— Reacțiile de precipitare folosind sărurile mercurului bivalent (mercurimetria) și sărurile mercurului monovalent (mercurometria).

În cele ce urmează se va exemplifica această metodă, descriind argentometria, ca fiind mai des folosită în practică.

a. *Argentometria*

Metoda argentometrică se bazează pe reacția:

$$Ag^+ + hal^- = \underset{\text{(precipitat)}}{Ag\ hal}$$

în care

hal^- (ionul halogen) reprezintă, după caz, Cl^-, Br^-, I^-. Insolubilitatea precipitatelor crește de la AgCl spre AgI, deci și precizia determinării crește în aceeași ordine. Deoarece solubilitatea precipitatelor scade cu scăderea temperaturii, se recomandă să se lucreze sub temperatura de 15°C.

Influența caracterului precipitatului asupra preciziei rezultatului. Precipitatele de halogenuri de argint care se formează în timpul titrării au un caracter coloidal și deci au proprietăți de adsorbție. Astfel, ele pot adsorbi ioni de argint sau de halogen, falsificînd datele analizei. De aceea, în tot timpul titrării, paharul trebuie agitat puternic, pentru a ușura desorbția.

Determinarea punctului de echivalență. Punctul de echivalență (sfîrșitul titrării) poate fi observat atît fără indicator (urmărind cu atenție momentul în care nu se mai formează precipitat) sau cu indicator.

Metoda fără indicator se folosește rar. Cealaltă metodă folosește ca indicator cromat de potasiu (K_2CrO_4). În momentul în care prima picătură de reactiv de titrare conținînd ionii de argint este în exces (sfîrșitul titrării), aceștia reacționează cu cromatul, dînd cromat de argint, un precipitat cărămiziu-roșiatic foarte ușor vizibil.

Cantitatea de indicator (cromat de potasiu) care se adaugă are, în acest caz, o importanță deosebită, deoarece precipitatul de Ag_2CrO_4 trebuie să se formeze după terminarea procesului de precipitare a halogenurii, iar nu înainte. Se stabilește prin calcul că, dacă soluția de indicator este de 10%, se adaugă 0,5—1 ml din aceasta pentru fiecare 50 ml soluție titrată (considerată după terminarea titrării).

Folosirea acestui indicator este totuși limitată de faptul că determinările trebuie făcute în mediu neutru sau slab alcalin ($pH = 7—10$), deoarece Ag_2CrO_4 este solubil în mediu acid. De aceea, în practică se folosesc adeseori *indicatori de adsorbție.*

Principiul folosirii indicatorilor de adsorbție este următorul: pînă la atingerea punctului de echivalență, cînd în soluție există exces de ioni de clor (Cl^-), precipitatul coloidal de AgCl adsoarbe ionii de clor, devenind astfel încărcat cu sarcină negativă. În punctul de echivalență, cînd $[Cl^-] = [Ag^+]$, adică în

cazul cînd niciunul dintre ionii care reacționează nu este în exces, precipitatul este neutru. Cînd se adaugă prima picătură de reactiv de titrare (azotat de argint) în exces, precipitatul de clorură de argint (AgCl) adsoarbe ionii de argint (Ag^+), încărcîndu-se pozitiv; ionii Ag^+ adsorbiți la suprafața precipitatului de AgCl atrag indicatorii organici (de exemplu fluoresceina), producînd astfel schimbarea culorii.

Indicatorii de adsorbție produc schimbarea culorii numai la suprafața precipitatului și nu în soluție

Ca indicatori de adsorbție se folosesc fluoresceina, diclorfluoresceina, tetrabrom-fluoresceina. Toate aceste substanțe sînt acizi slabi, disociați în soluție. Fluoresceina, care are în soluție culoarea galbenă-verzuie, în apropierea punctului de echivalență devine roșie. Tetrabrom-fluoresceina își schimbă culoarea din roz în roșu-violet.

Observație. Pentru determinarea clorurilor se folosesc de obicei, ca indicatori, fluoresceina și diclor-fluoresceina.

Pentru determinarea bromurilor, iodurilor și tiocianatului se folosește tetrabrom-fluoresceina, care nu este însă indicată și la analiza clorurilor, deoarece AgCl o adsoarbe atît de puternic, încît schimbarea culorii (virarea) se produce înaintea punctului de echivalență.

Prepararea soluțiilor titrate de $AgNO_3$. În practică se folosesc soluții de azotat de argint 0,1 n sau 0,05 n. Concentrația (titrul) soluțiilor se schimbă în timp sub acțiunea luminii și a impurităților de natură organică. De aceea, soluțiile trebuie păstrate în sticle de culoare închisă cu dop șlefuit (nu de plută).

Factorul soluțiilor de $AgNO_3$ se stabilește cu soluții de NaCl chimic pură, titrînd soluția de NaCl cu soluția de $AgNO_3$, în prezența indicatorului, K_2CrO_4, soluție 10%.

Pentru 25 ml soluție NaCl se adaugă 0,5 ml soluție de K_2CrO_4 indicator.

Calculul factorului soluției se face în modul cunoscut.

b. *Complexometria*

Analiza complexometrică se bazează pe formarea de complecși.

De exemplu:

$$\underset{\text{Cianură de sodiu}}{2NaCN} + AgNO_3 = \underset{\text{complex}}{Na[Ag(CN)_2]} + NaNO_3$$

Exemplul se referă la determinarea (dozarea) cianurilor solubile, cu ajutorul soluțiilor titrate de azotat de argint.

Punctul de echivalență (sfîrșitul titrării) poate fi observat astfel: cînd întreaga cantitate de cianură de sodiu existentă în soluția care se titrează a trecut în complexul $Na[Ag(CN)_2]$, picătura în exces din soluția titrată de $AgNO_3$ intră în reacție cu complexul, dînd un precipitat alb, opalescent, care poate fi ușor observat:

$$AgNO_3 + Na[Ag(CN)_2] = \underset{\text{precipitat}}{Ag[Ag(CN)_2]} + NaNO_3$$

Titrarea trebuie făcută sub agitare continuă, deoarece precipitatul alb care indică sfîrșitul titrării se formează relativ greu.

Calculul se efectuează ca și în cazul celorlalte metode volumetrice de analiză.

Este evident că, folosind aceeași metodă se poate face determinarea argintului folosind soluții titrate de cianură. Pentru aceasta se procedează astfel:

În soluția care conține ioni de argint (proba de analizat) se adaugă din biuretă o soluție titrată de cianură, în exces bine cunoscut. Excesul de cianură se retitrează cu o soluție titrată de $AgNO_3$, pînă la apariția precipitatului alb-opalescent.

Calculul se face ca la orice titrare indirectă (v. Iodometria).

Factorul soluției de cianură se stabilește cu ajutorul soluției titrate de azotat de argint.

Punctul de echivalență, atît la determinarea cianurilor, cu ajutorul unei soluții titrate de azotat de argint, cît și la determinarea argintului cu ajutorul soluției titrate de cianură, poate fi observat mai bine în prezența indicatorului difenil-carbazonă în soluție alcoolică, soluția colorîndu-se în violet.

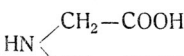
Observație. Se cunosc foarte multe reacții care dau complecși. Nu toate pot fi folosite, însă, în analiza volumetrică. Pentru ca o reacție cu formare de complex să poată fi utilizată în analiza volumetrică trebuie ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalență să fie suficient de mare, deoarece numai în acest caz virarea indicatorului, care arată sfîrșitul titrării, este netă și ușor de observat. În majoritatea cazurilor, în jurul punctului de echivalență se produc reacții de descompunere a complexului. De aceea, cu toate că se cunosc foarte multe reacții care dau complecși, numai puține pot fi folosite în analiză.

În ultimul timp s-au descoperit substanțe care dau complecși foarte stabili (chelați). Aceste substanțe se numesc complexoni.

Elaborarea metodelor de analiză cu complexoni (complexonometria) a contribuit la o dezvoltare importantă a acestui capitol al analizei volumetrice.

c. *Complexonometria*

Complexonii sînt acizi amino-policarboxilici. Cel mai simplu este acidul imino-diacetic:



Complecșii interni pe care-i dau complexonii cu diferiți cationi se numesc complexonați.

Complexonații au diferite stabilități. În practica analitică se folosesc complexoni care dau complexonați stabili. Complexonii mai importanți sînt următorii:

Acidul nitrilo-triacetic sau complexonul I, care se notează prescurtat H_3X. Acidul liber H_3X este greu solubil în apă; de aceea se folosește sarea sa monosodică NaH_2X, solubilă în apă.

Acidul etilen-diamino-tetraacetic sau complexonul II, care se notează prescurtat H_4Y. Acidul liber este greu solubil în apă; de aceea se folosește sarea sa disodică Na_2H_2Y.

Na_2H_2Y se mai numește și complexon III, versen, sau trilon B. *Acesta are o largă utilizare în practica analitică.* Complexonații formați cu complexonul III au o stabilitate mare.

3. *Acidul 1,2-ciclohexan-diamino-tetraacetic,* care se notează prescurtat H_4T. Acidul liber este greu solubil în apă; de aceea se folosește sarea sa disodică Na_2H_2T.

La analiza cu complexoni trebuie să se țină seamă de următoarele:

a) Stabilitatea complexonaților este influențată de prezența atît a ionilor H^+ cît și a ionilor OH^-.

b) Adăugînd în soluția unui complexonat o substanță complexantă, stabilitatea complexonatului se modifică. De exemplu, dacă în soluția complexonatului de nichel (cobalt, cupru, zinc, cadmiu, mercur) cu complexonul III se adaugă cianură de potasiu, se produce reacția:

$$Na_2NiY + 4KCN = Na_2[Ni(CN)_4] + K_4Y.$$

În general, adaosul oricărei substanțe care poate reacționa, fie cu ionul metalic, fie cu anionul complexant, descompune complexonatul.

Indicatori complexometrici. Datorită marii stabilități a majorității complexonaților, pot fi folosiți mulți indicatori, care permit observarea precisă a sfîrșitului titrării.

Unii indicatori complexometrici sînt totodată și indicatori de *p*H. De aceea, în analiza complexonometrică este necesar să se lucreze la un *p*H practic constant, folosind în acest scop soluții tampon.

Indicatorii complexometrici cei mai folosiți sînt:

1. Negrul eriocrom T, care este un colorant și se notează prescurtat H_2I. El formează complecși cu diferiți cationi (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} etc.). Atît indicatorul cît și complecșii săi sînt și indicatori de *p*H. Pentru *p*H=7... 11, indicatorul este colorat în albastru, iar complecșii săi, în roșu. În soluție apoasă nu este prea stabil. Soluția indicatorului în alcool izopropilic (99%) este stabilă mai multe luni.

2. Murexidul este sarea de amoniu a acidului purpuric și se notează prescurtat H_4I. Atît indicatorul cît și complecșii săi cu diferiți cationi sînt și indicatori de *p*H. La *p*H<9, soluția indicatorului este roșie; la *p*H>9, ea este albastră.

În soluție apoasă este instabil. De aceea se va lucra numai cu amestec de 100 g NaCl+1 g indicator. Din acest amestec se iau aproximativ 0,1 g la 50 ml soluție.

Exemplu de analiză complexonometrică. Să se determine conținutul de calciu dintr-o soluție de clorură de sodiu (saramură).

Se titrează direct cu complexon III, în prezența hidroxidului de sodiu și a murexidului ca indicator.

În punctul de echivalență, la *p*H=12, culoarea virează de la roșu la violet.

Modul de lucru. Se introduc, într-un vas Erlenmeyer, cu pipeta, 25 ml soluție de analizat. Se adaugă 50 ml apă distilată, 4 ml NaOH 2 n și indicator murexid. Se titrează cu soluție 0,1 n de complexon III cu factorul *f*, consumîndu-se *N* ml (spre sfîrșitul titrării, soluția de complexon se adaugă în picături mici, sub agitare).

Calculul

Cantitatea de calciu, în grame, conținută în cei 25 ml soluție luată pentru analiză este:

$$Ca[g] = N \times f \times T,$$

unde:

$$T = \frac{\text{grame Ca}}{\text{1 ml soluție complexon 0,1 n}}.$$

T se calculează în modul cunoscut:

Dacă la 1000 ml soluție 0,1 n corespund $0{,}1 \times \frac{40}{2}$ g Ca,

la 1 ml soluție 0,1 n corespund:

$$0{,}1 \frac{40}{2 \times 1000} = 0{,}002 \text{ g Ca},$$

unde: $\frac{40}{2}$ este masa echivalentă a calciului, în grame.

Dacă 25 ml soluție de analizat conțin $N \times f \times 0{,}002$ g Ca,

1000 ml (1 l) conțin

$$N \times f \times 0{,}002 \times \frac{1000}{25} \text{ g Ca}.$$

Pentru orice caz concret de analiză complexonometrică trebuie respectate condițiile prescrise la modul de lucru.

În anexa 14 se prezintă o tabelă orientativă pentru determinarea cantitativă a cationilor.

CAPITOLUL III

METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Particularitățile metodelor fizico-chimice de analiză. Metodele chimice de analiză permit determinarea calitativă și cantitativă a celor mai diferite substanțe. De aceea, însușirea lor este absolut necesară. Totuși, în anumite cazuri, efectuarea analizei cu metode chimice prezintă o serie de dificultăți legate în special de următoarele aspecte:

— Izolarea dificilă a componentului care se analizează (în special cînd acesta se află în cantități mici) din combinațiile complexe sau din combinațiile care conțin componenți cu proprietăți chimice foarte apropiate.

— Efectuarea unei analize necesită, de obicei, un timp îndelungat, ceea ce îngreuiază urmărirea desfășurării proceselor tehnologice.

— În anumite cazuri (cînd se cer analize de mare precizie), metodele chimice nu pot fi folosite, deoarece sensibilitatea lor este limitată.

Astfel, folosind balanța analitică obișnuită se poate determina substanța cu o precizie pînă la 10^{-4} g, iar cu ajutorul microbalanței, pînă la 10^{-6} g.

Metodele fizice și fizico-chimice prezintă următoarele avantaje:

— O mare sensibilitate. Astfel, folosind metoda colorimetrică, se pot determina substanțe cu un conținut pînă la 10^{-5} %, iar cu metoda spectrală, pînă la 10^{-6} %.

— Timpul necesar efectuării analizei este redus. De asemenea, aceste metode permit, în anumite cazuri, realizarea unor dispozitive care să indice continuu concentrația unei substanțe într-un amestec sau într-un compus, ceea ce permite adaptarea lor în schemele de automatizare a proceselor tehnologice.

Clasificarea metodelor fizico-chimice de analiză. Există diferite clasificări ale metodelor fizico-chimice de analiză. În cele ce urmează se va face următoarea

clasificare, care se adaptează cel mai bine scopului și cadrului acestei lucrări.

Metodele optice de analiză se bazează pe măsurarea proprietăților optice ale substanței. Astfel, metodele bazate pe măsurarea absorbției luminii de către substanțele colorate se numesc *colorimetrice*. Cele care urmăresc absorbția luminii de către corpurile necolorate aflate în suspensie se numesc turbidimetrice. Metodele *nefelometrice* urmăresc dispersia luminii de către particulele care se precipită, suspendate în soluție, lucrîndu-se cu precipitat colorat sau necolorat.

Metodele electrochimice de analiză se bazează pe anumite proprietăți electrochimice ale sistemelor care se analizează. Mai răspîndite sînt electrogravimetria, conductometria, potențiometria, polarografia.

Metodele cromatografice de analiză se bazează pe fenomenul adsorbției substanțelor dizolvate de anumiți adsorbanți sau pe acela al schimbului ionic dintre aceștia.

1. Metode optice

a. *Colorimetria*

Dintre toate metodele optice, colorimetria este cea mai răspîndită în practica analitică.

Metodele colorimetrice permit determinarea substanțelor aflate atît în cantități foarte mici (care nu pot fi determinate chimic), cît și în cantități mai mari.

P r i n c i p i u l m e t o d e i. Cu ajutorul unor reacții chimice se trece substanța care se analizează într-un compus colorat. Se compară intensitatea culorii obținute cu aceea a unei soluții care conține același compus colorat de concentrație perfect cunoscută.

După cum s-a stabilit experimental, absorbția luminii de către substanța colorată este proporțională cu concentrația C a substanței, cu grosimea stratului soluției colorate l, și cu natura substanței colorate, exprimată prin coeficientul ε, adică

$$D = \varepsilon l C,$$

unde D este o măsură a gradului de absorbție a luminii de către soluția respectivă. De aceea, D se mai numește și densitatea optică a soluției sau coeficient de absorbție.

Relația $D = \varepsilon l C$ poate fi scrisă și sub forma

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

în care :

I_0 este intensitatea luminii incidente ;

I — intensitatea luminii care reușește să treacă prin substanța colorată.

Identitatea dintre aceste două relații poate fi demonstrată plecînd de la legea absorbției luminii :

$$I = I_0 10^{-\varepsilon l C}.$$

Prin logaritmare rezultă :

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon l C \lg 10,$$

sau, schimbînd semnele în ambii termeni :

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l C.$$

Din relație rezultă că, cu cît I este mai mare, cu atît D este mai mic.

Determinările colorimetrice se bazează pe relația care există între D și C. O astfel de relație este reprezentată grafic în fig. 5. Cum se vede în figură, relația dintre D și C este liniară.

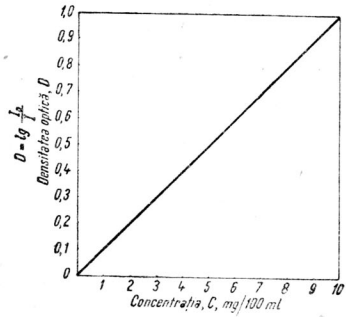


Fig. 5. Dependența dintre densitatea optică și concentrația substanței colorate.

Acest lucru este foarte important din punct de vedere practic, deoarece variația concentrației substanței care se analizează fiind direct proporțională cu variația densității optice, deci cu gradul de absorbție al lăminii, poate fi mai exact observată. De aceea, în practică se preferă cazurile în care D variază proporțional cu C, evitîndu-se pe cît posibil cazurile care se abat de la această lege.

Reacțiile folosite în colorimetrie trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

1. Culoarea care apare în urma reacției chimice trebuie să fie specifică substanței care se determină.

2. Culoarea soluției nu trebuie să varieze în timp și nici să depindă de variații mici ale pH-ului, ale temperaturii și concentrației reactivilor folosiți.

3. Reacția trebuie să fie foarte sensibilă, adică variația culorii soluției să fie sesizată chiar în cazul cantităților foarte mici din substanța care se analizează.

Metodele folosite în colorimetrie sînt următoarele :

1. **Metode vizuale (subiective).** În aceste metode, variația intensității culorii se apreciază vizual.

2. **Metode fotocolorimetrice obiective.** Variația intensității culorii se măsoară cu ajutorul celulelor fotoelectrice. Concentrația probei este indicată direct de acul unui instrument de măsură (galvanometru).

1. Metode vizuale

a. *Metoda seriilor soluțiilor etalon (standardizate).* În această metodă, intensitatea culorii substanței analizate se compară cu culorile unor serii de soluții etalon, pregătite dinainte în eprubete. *Grosimea straturilor soluțiilor etalon standardizate trebuie să fie egală cu grosimea stratului soluției care conține substanța de analizat.* În momentul care a fost găsită soluția etalon, avînd practic aceeași intensitate a culorii ca și soluția analizată, determinarea se consideră terminată.

Pentru determinări se poate folosi aparatura din fig. 6.

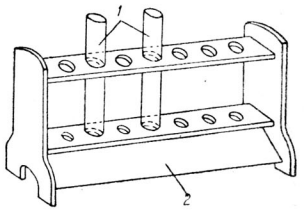


Fig. 6. Stativ cu eprubete pentru determinări colorimetrice prin metoda seriilor soluțiilor etalon :
1 – eprubete ; *2* – ecran.

Exemplul 1. Să se determine procentul de fier dintr-o substanță dată.

Modul de lucru. Se cîntăresc 2,000 g substanță ; se dizolvă și se adaugă reactivul specific, și anume tiocianat (rodanură) de potasiu. Soluția devine roșie.

Se diluează soluția exact pînă la 200 ml.

Se prepară în același mod 10 soluții etalon de diferite concentrații, în fier, de la 0,01 mg/ml pînă la 0,1 mg/ml.

Se constată, prin încercări, că intensitatea coloratiei soluției de analizat este practic egală cu a soluției etalon care conține 0,08 mg fier/ml.

Dacă 1 ml soluție conține 0,08 mg fier,

200 ml soluție conțin $0{,}08 \times 200 = 16$ mg $= 0{,}016$ g

$$\%\,Fe = \frac{0.016}{2{,}000}\,100 = 0{,}8.$$

b. *Metoda diluării.* În soluția care conține proba de analizat se adaugă reactivul specific, care dă culoarea soluției. Se aduce la volum cunoscut într-o eprubetă gradată.

Într-o eprubetă identică se introduc aceiași reactivi și în aceeași cantitate ca și în soluția de analizat.

Se adaugă apoi un volum exact măsurat din soluția etalon, astfel încît intensitatea culorii să fie ceva mai mare decît a soluției de analizat.

Se diluează treptat cu apă distilată, pînă la egalizarea intensității culorilor și se măsoară volumul rezultat după diluare, comparîndu-l apoi cu volumul soluției de analizat.

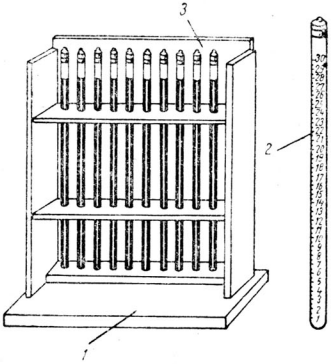


Fig. 7. Colorimetru:
1 – stativ; 2 – eprubetă; 3 – ecran.

Se folosește, de obicei, dispozitivul din fig. 7.

Exemplul 2. Să se determine procentul de mangan dintr-o substanță dată.

Modul de lucru. Se cîntăresc 0,5 g substanță, se dizolvă și se diluează într-o eprubetă gradată pînă la 100 ml.

Se iau 10 ml din soluția etalon avînd concentrația în mangan de 0,08 mg/ml și se tratează în aceleași condiții ca și soluția de analizat. Se diluează apoi cu apă distilată pînă la egalizarea intensității coloratiei.

După diluare, volumul soluției standard este de 91 ml.

Dacă 91 ml soluție etalon conțin $0,08 \times 10 = 0,8$ mg $= 0,0008$ g Mn

100 ml soluție de analizat conțin: $0,0008 \frac{100}{91}$ g Mn.

$$\% \text{ Mn} = \frac{\text{grame Mn conținut în probă}}{\text{grame probă luată pentru analiză}} \cdot 100 =$$

$$= \frac{0,0008}{0,5} \cdot \frac{100}{91} 100 = 0,175.$$

c. *Metoda dublării* (titrarea colorimetrică). Metoda se bazează pe compararea intensității coloratiei soluției analizate cu coloratia unei soluții etalon (fig. 8).

Se dizolvă substanța de analizat într-un cilindru cu fundul plat. Se adaugă reactivii care produc colorarea soluției și se diluează pînă la un volum determinat.

Într-un cilindru identic se adaugă aceiași reactivi și în aceeași cantitate ca și în primul cilindru și se diluează cu apă distilată, aducîndu-se soluția la același volum ca în primul cilindru.

Se adaugă treptat în al doilea cilindru dintr-o biuretă, soluția etalon, pînă la egalizarea intensității colorației din ambii cilindri. Deoarece prin adăugarea soluției etalon volumul crește, se diluează corespunzător și soluția de analizat din primul cilindru.

În timpul titrării se agită continuu soluția.

În momentul egalizării intensității colorației din ambii cilindri (conținînd volume egale de soluții) se citește volumul soluției etalon consumate din biuretă.

Pentru determinări se folosește aparatura din fig. 8. Cilindrii de sticlă cu fundul plat se introduc în cilindri de hîrtie neagră, pentru a evita iluminarea laterală. Ecranul *3*, fiind mobil, permite dirijarea luminii spre fundul cilindrilor de sticlă.

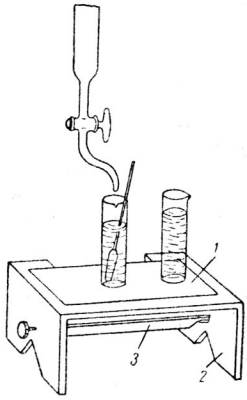


Fig. 8. Dispozitiv pentru titrarea colorimetrică :
1 – placă de sticlă transparentă ; 2 – suport ; 3 – ecran.

Exemplul 3. Să se determine procentul de Fe_2O_3 dintr-o substanță dată.

Modul de lucru. Se cîntăresc 0,2 g din proba de analizat, se dizolvă, se adaugă tiocianat de potasiu și se diluează la 250 ml. Din soluția astfel preparată se iau în cilindru, pentru analiză, 50 ml.

În cilindrul al doilea (de comparație) se adaugă cantitatea corespunzătoare de tiocianat de potasiu și se diluează la 50 ml.

Se adaugă din microbiuretă, sub agitare, soluția etalon conținînd 0,01 mg Fe_2O_3 într-un mililitru, pînă la egalizarea intensității culorilor. Concomitent cu titrarea se adaugă și în primul cilindru, dintr-o biuretă, același volum de apă distilată.

S-au consumat pentru titrare 3,6 ml soluție etalon.

Calculul

(50+3,6)ml soluție etalon, respectiv (50+3,6)ml soluție de analizat, conțin:

$0{,}01 \times 3{,}6 = 0{,}036$ mg $= 0{,}000036$ g Fe_2O_3;

250 ml soluție de analizat conține:

$$0{,}000036 \text{ g} \times \frac{250}{(50+3{,}6)} = 0{,}00017 \text{ g } Fe_2O_3$$

$$\%\, Fe_2O_3 = \frac{0.00017}{0{,}2} 10 = 0{,}085.$$

d. *Metoda egalizării.* Această metodă constă în egalizarea intensității coloratiei a două soluții, și anume a soluției de analizat și a unei soluții etalon de concentrație cunoscută.

Această egalizare poate fi făcută astfel:

Se trimite prin cele două soluții un flux luminos de aceeași intensitate, variindu-se grosimea stratului soluțiilor pînă la egalizarea intensității coloratiei acestora.

Se măsoară grosimile straturilor soluțiilor și se face calculul folosind relația:

$$\frac{l}{l_e} = \frac{C_e}{C} \quad \text{sau} \quad C = \frac{l_e}{l} C_e,$$

în care:

l este grosimea stratului soluției de analizat (măsurată);

l_e — grosimea stratului soluției etalon (măsurată);

C_e — concentrația soluției etalon (cunoscută);

C — concentrația soluției de analizat.

Există diferite tipuri de dispozitive bazate pe metoda egalizării. Cel mai simplu este colorimetrul cu scurgere (fig. 9), în care grosimea l a straturilor soluțiilor poate fi variată, prin scurgerea corespunzătoare a soluțiilor prin robinetele laterale.

Mai perfecționat este colorimetrul de imersiune (Duboscq), reprezentat în fig. 10. Variația grosimii l a straturilor soluțiilor se face prin ridicarea sau cufundarea cilindrilor *2* în cuvele *1*, care conțin soluțiile ce se compară; prin ridicarea cilindrilor *2*, *l* crește; prin coborîrea lor, *l* scade.

Ridicarea și coborîrea cilindrilor *2* se fac mecanic, cu ajutorul unor cremaliere, iar înălțimea la care se ridică sau se coboară se citește direct pe scara aparatului.

Pentru a ușura observarea, colorimetrul este prevăzut cu un sistem optic *3*, cu ocularul *4* și cu un ecran *5*, care dirijează lumina.

Observatorul vede două semicercuri colorate cu intensități diferite. Prin varierea distanței (ridicarea sau coborîrea cilindrilor 2) se uniformizează intensitățile semicercurilor. După uniformizare se citesc pe scara aparatului grosimile l și l_e și se face calculul.

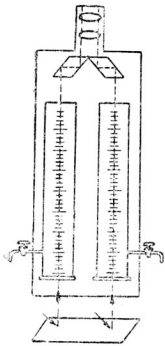


Fig. 9. Colorimetru cu scurgere (metoda egalizării).

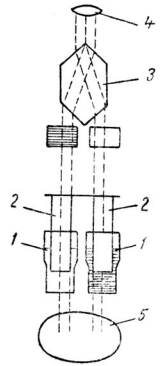


Fig. 10. Colorimetru de imersiune (schemă de principiu):
1 – cuve pentru soluții; *2* – cilindri de sticlă; *3* – sistem optic; *4* – ocular; *5* – ecran pentru dirijarea luminii.

Exemplul 4. Să se determine procentul de cupru dintr-o substanță dată.

Modul de lucru. Se cîntăresc 1,2 g substanță, se dizolvă, se adaugă amoniac, care colorează soluția în albastru, și se diluează la 250 ml.

Se prepară soluția etalon din 0,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dizolvat în apă, la care se adaugă, în aceleași condiții, amoniacul corespunzător. Apoi se diluează soluția la 1000 ml.

Pentru determinare se iau cîte 250 ml din fiecare soluție. După uniformizarea intensităților se citesc $l=40$ diviziuni; $l_e=55$ diviziuni.

Calculul

Masa moleculară a $CuSO_4 \cdot 5H_2O = 249,7$ g.

Masa atomică a Cu = 63,54 g.

Dacă 249,7 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ conțin 63,54 g Cu,

$$0{,}5 \text{ g conțin } 0{,}5\frac{63{,}54}{249{,}7} = 0{,}1272 \text{ g Cu.}$$

Dacă 1000 ml soluție etalon conțin 0,1272 g Cu,

250 ml soluție etalon conțin: $0{,}1272\frac{250}{1000} =$

$= 0{,}0318$ g Cu.

Dacă 250 ml soluție etalon conțin 0,0318 g Cu,

250 ml soluție de analizat conțin:

$$0{,}0318\frac{55}{40} = 0{,}044 \text{ g Cu.}$$

$$\%\,\text{Cu} = \frac{0{,}044}{1{,}2}100 = 3{,}66.$$

b. *Fotocolorimetria*

Metoda fotocolorimetrică se bazează pe transformarea fluxului luminos în energie electrică prin intermediul celulelor fotoelectrice, care înlocuiesc astfel ochiul omenesc.

Fotocolorimetrele sînt de două tipuri:

a) cu acțiune directă (cu o celulă fotoelectrică);

b) diferențiale (cu două celule fotoelectrice).

Principiul folosirii fotocolorimetrelor cu acțiune directă este următorul:

Principiul metodei. Fluxul luminos cu intensitatea I_0 este trimis printr-o cuvă sau printr-o eprubetă care conține soluția de analizat (fig. 11). Fluxul cu intensitatea I, care „a reușit" să treacă prin cuvă fără să fie absorbit, cade pe o celulă fotoelectrică.

Celula fotoelectrică transformă energia luminoasă în energie electrică, care se măsoară cu un galvanometru sensibil.

După cum a arătat A. G. Stoletov, energia electrică care ia naștere în celula fotoelectrică este direct proporțională cu intensitatea energiei luminoase.

Din totalul fluxului I_0 numai o parte I va trece prin soluție, în funcție de concentrația soluției respective, impresionînd celula fotoelectrică și deviind în mod corespunzător acul galvanometrului. S-a arătat mai înainte că:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \varepsilon l C.$$

Pentru a efectua analiza este deci suficient să se compare între ele densitatea optică D a soluției de analizat și a soluției etalon, scriind relațiile:

$$D = \varepsilon l C,$$

sau

$$D_e = \varepsilon l C_e$$

$$\frac{D}{D_e} = \frac{C}{C_e},$$

de unde

$$C = \frac{D}{D_e} C_e,$$

unde:

D este densitatea optică a soluției de analizat;
D_e — densitatea optică a soluției etalon;
C_e — concentrația soluției etalon;
C — concentrația soluției de analizat.

Pentru determinările curente cu fotocolorimetrul este incomod să se compare, de fiecare dată, densitatea optică a soluției

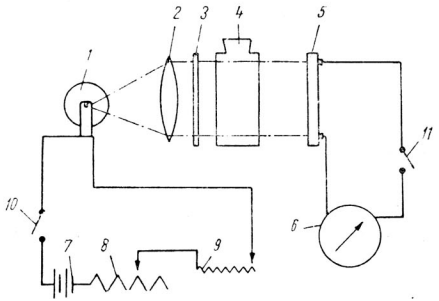


Fig. 11. Schema de principiu a fotocolorimetrului cu acțiune directă:

1 — lampă electrică; *2* — condensator optic; *3* — filtru de lumină; *4* — cuvă; *5* — celulă fotoelectrică; *6* — galvanometru; *7* — acumulatoare; *8, 9* — reostate; *10, 11* — întrerupătoare.

de analizat D, cu cea a soluției etalon D_e. În acest scop se construiește *o curbă de etalonare* care permite citirea directă, pe cadranul galvanometrului, a concentrației soluției de analizat.

Se procedează astfel : Se prepară o soluție conținînd substanța de analizat de concentrație exact cunoscută.

Se pregătesc 5—6 baloane cotate de 100 ml.

Se introduc în fiecare balon, cu ajutorul unei biurete, diferite cantități exact măsurate de soluție și reactivii care provoacă colorarea soluției.

Se aduc toate baloanele la semn cu apă distilată și se calculează concentrațiile soluțiilor obținute din fiecare balon cotat (v. Cap. I).

Se introduc succesiv soluțiile astfel obținute în cuva fotocolorimetrului și se măsoară deviația acului galvanometrului sau se determină densitățile optice respective. Rezultatele se trec într-o tabelă sau direct pe un grafic.

Numărul probei etalon	...1	2	3	4	5
Concentrația soluției etalon, în mg/100 ml	...1	4	6	8	10
Densitatea optică	...0,1	0,4	0,6	0,8	1

Cu datele de mai sus se construiește curba de etalonare (ca în fig. 5).

2. **Metode electrochimice**

a. *Electrogravimetria*

Electrogravimetria se bazează pe separarea, din soluțiile de electroliți, a substanțelor care se analizează. Acestea se depun pe electrozi și se cîntăresc. Separarea și depunerea se produc trecînd prin soluție un curent continuu (curentul alternativ nu produce astfel de fenomene, deoarece își schimbă periodic polaritatea).

Pe electrozi se pot depune metale (de ex. Cu), oxizi (de ex. PbO_2) sau săruri greu solubile (de ex. AgCl).

Descompunerea substanței sub acțiunea curentului electric se numește *electroliză*. Ionii metalelor (cationii) fiind întotdeauna încărcați pozitiv, se descarcă pe electrodul negativ, pierzîndu-și astfel sarcinile electrice și depunîndu-se ca metale.

Ionii încărcați negativ (anionii) se îndreaptă spre electrodul pozitiv, unde, de asemenea, se descarcă (pierd sarcinile electrice).

Exemplul 5. Soluțiile apoase de clorură de cupru (II) (cuprică) disociază în ioni :

$$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Sub acțiunea curentului electric, ionii Cu^{2+} se îndreaptă spre electrodul negativ (catod), descărcîndu-se pe acesta:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu,$$

Ionii Cl se îndreaptă spre electrodul pozitiv (anod), descărcîndu-se:

$$2Cl^{-} - 2e = Cl_2.$$

Observație. Fără a intra în amănunte se precizează că nu toți cationii pot fi separați din soluție, prin electroliză, sub formă de metale.

De asemenea, se menționează că, pentru separarea diferitelor substanțe prin electroliză, trebuie să fie îndeplinite următoarele condiții:

a. Tensiunea care se aplică electrozilor trebuie să fie mai mare decît tensiunea de descompunere a electrolitului.

Această tensiune de descompunere este diferită ca mărime pentru diferiți electroliți și se calculează, de la caz la caz, cu ajutorul tabelelor.

Tensiunea de descompunere E se calculează astfel:

$$E = E_a - E_c,$$

unde E_a și E_c sînt, respectiv, potențialul anodic și potențialul catodic.

De exemplu, la electroliza $CuSO_4$, la catod se depune cuprul, iar la anod se degajă oxigenul. Din tabele (v. anexa 4) se scot valorile potențialelor normale: potențialul normal al cuprului $= +0{,}34$ V, al oxigenului $= +1{,}23$ V.

$$E = 1{,}23 - 0{,}34 = 0{,}89 \text{ V}.$$

b. Electroliza trebuie efectuată în condiții determinate de temperatură, de *p*H, de compoziție a electrolitului etc.

Efectuarea analizei. Pentru efectuarea analizei se folosește dispozitivul din fig. 12.

Electrozii *2* și *3*, cufundați în soluția de analizat din paharul *1*, sînt confecționați de obicei din platină: catodul, în formă de sită cilindrică, iar anodul, în formă de spirală. Înainte de determinare, aceștia se spală în acid azotic cu $d = 1{,}2$, lipsit de clor; apoi, se spală în apă distilată, și se usucă într-un curent de aer cald.

În tot acest timp, electrodul trebuie ținut de un capăt, deoarece în locurile impurificate nu se depune substanță.

Dacă fixarea electrozilor (cît mai concentric) se toarnă în paharul *1* soluția de analizat. Paharul *1* se așază pe sita de azbest *5*, sprijinită pe un suport. Se ridică suportul cu paharul *1*, astfel încît distanța dintre fundul paharului și catodul de platină să fie de 3—5 mm.

Se acoperă paharul cu două jumătăți de sticlă de ceasornic *4*.

Se leagă electrozii de bornele acumulatorului (de obicei se folosește un acumulator de 4 V). În acest moment începe electroliza.

După terminarea electrolizei, fără a deconecta acumulatorul, se adaugă apă distilată, astfel încît nivelul soluției să crească, acoperind pe o înălțime de 3—4 mm, în plus, suprafața catodului. Dacă după 10 min nu se mai observă depunere de metal pe această suprafață a catodului, electroliza se consideră terminată.

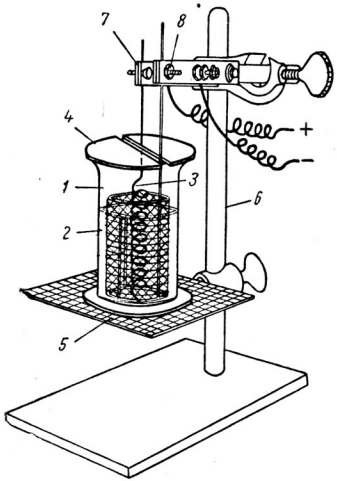


Fig. 12. Dispozitiv pentru electroliză:
1 — pahar cu soluție; *2* — catod; *3* — anod; *4* — sticlă de ceasornic; *5* — sită; *6* — stativ; *7, 8* — cleme pentru conductoare electrice.

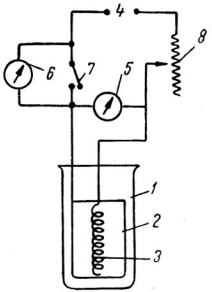


Fig. 13. Schema electrică a instalației pentru electroliză:
1 — pahar cu soluție; *2* — catod; *3* — anod; *4* — sursă de curent; *5* — voltmetru; *6* — ampermetru; *7* — comutator; *8* — reostat.

Înainte de a deconecta sursa de curent, se cufundă electrozii succesiv în trei pahare cu apă distilată, iar apoi în alcool, după care se deconectează acumulatorul.

Se usucă electrozii și apoi se cîntărește electrodul pe care s-a depus substanța. Prin diferență se obține cantitatea de substanță depusă. Aceasta se îndepărtează prin spălare cu acid azotic sau cu alt reactiv care nu atacă platina.

După cum s-a mai amintit, trebuie respectate condițiile de lucru, adică concentrația soluției, *p*H-ul, tensiunea de descompunere, densitatea de curent.

Aceste condiții se prescriu pentru fiecare caz în parte, iar tensiunea și intensitatea curentului pot fi urmărite cu ajutorul schemei din fig. 13.

b. *Metoda electrolizei interne*

În metoda electrolizei interne nu se folosesc surse externe de curent ca în cea descrisă anterior. Această metodă se bazează pe faptul că două metale introduse în aceeași soluție se încarcă cu potențiale diferite. Diferența de potențial dintre aceste două metale este cu atît mai mare cu cît metalele diferă mai mult între ele din punct de vedere chimic (mai exact, cu cît aceste metale sînt mai distanțate în seria tensiunilor). Pentru orientare se prezintă seria tensiunilor în anexa nr. 4.

Dacă aceste două metale se unesc printr-un fir metalic (conductor), în circuitul astfel format se constată apariția unui curent electric. S-a format, deci, un element galvanic.

Formarea elementului galvanic va fi explicată printr-un exemplu.

Se introduce în soluția unei sări de cupru o placă de aluminiu sau de un alt metal cu un potențial de descompunere mai mic decît al cuprului. Din anexa 4, care cuprinde seria tensiunilor cationilor, rezultă că aluminiul, mai exact sistemul Al/Al^{3+}, are potențialul de descompunere—1,66 V, mai mic decît al cuprului, care este de +0,34 V.

În aceeași soluție se introduce și o placă sau o sită de platină (cu potențialul de descompunere +1,2 V, mai mare decît al cuprului). Dacă se unește placa de aluminiu, printr-un conductor, cu sita de platină, în soluție se produc următoarele reacții chimice: aluminiul, care are tensiunea de descompunere cea mai mică (— 1,66 V), începe să se dizolve, trecînd în soluție conform reacției electrochimice:

$$2Al - 6e = 2Al^{3+}$$

Acești electroni, cedați de aluminiu, cînd trec în soluție sînt preluați de cationii de cupru din soluție; cuprul trece în cupru metalic și se depune pe sita de platină:

$$3Cu^{2+} + 6e = 3Cu$$

Această circulație de electroni dă naștere curentului electric (s-a format, deci, un element galvanic).

Cum se folosește efectul electrolizei interne în analiza chimică. Se repetă experiența de mai sus, făcînd următoarea precizare: soluția de cupru în care au fost introduși electrozii de aluminiu (Al) și de platină (Pt) este chiar soluția în care urmează să se determine cuprul. În acest caz se cîntărește în prealabil electrodul de platină, se așteaptă să se depună întreaga cantitate de cupru din soluție și apoi se recîntărește electrodul pe care s-a depus cuprul. Prin diferență se obține cantitatea de cupru din soluția de analizat. Electrozii folosiți curent în electroliza internă sînt reprezentați în fig. 14.

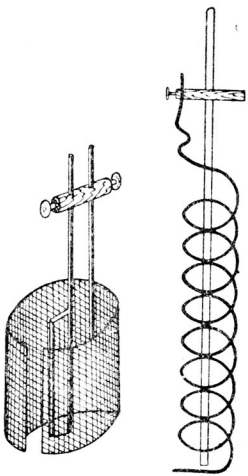


Fig. 14. Electrozi pentru electroliza internă :
a – cu catod de platină ; *b* – cu catod de cupru.

Observație. În locul soluției care conține cationi de cupru se pot analiza soluții care conțin cationii unui alt metal, cu condiția ca acest metal să se afle cuprins în seria tensiunilor, între aluminiu și platină, adică între anod și catod.

De aici rezultă o concluzie foarte importantă. Cînd trebuie analizată soluția unui metal oarecare se construiesc anodul și catodul din metale corespunzătoare, astfel încît metalul care se analizează să se afle în seria tensiunilor, între anod și catod. Alegerea anodului și a catodului în funcție de soluția metalului care se analizează se face cu ajutorul datelor din anexa 4.

Drept catod se utilizează, de obicei, o sită de platină, iar drept anod, aluminiu, zinc, fier, plumb etc., în funcție de poziția metalului de analizat în seria tensiunilor. Astfel, alegînd în mod corespunzător anozii, se pot separa succesiv toate metalele care se găsesc dizolvate în soluția de analizat.

Dacă electrozii, după ce au fost introduși în soluția de analizat, nu se leagă imediat între ei printr-un conductor, se poate produce fenomenul de cementare.

În exemplul dat, cementarea constă în depunerea cuprului din soluție pe electrodul de aluminiu (sau, în general, în depunerea metalului cu tensiunea de descompunere mai mare pe metalul cu tensiunea de descompunere mai mică).

Cementarea este favorizată de impuritățile existente în anod și de asperitățile suprafeței acestuia. De aceea, anodul trebuie confecționat din material pur, iar suprafața acestuia să fie cît mai bine lustruită.

c. *Conductometria*

La descrierea metodelor de analiză volumetrică bazate pe reacții de neutralizare (acidimetria și alcalimetria), sau de precipitare (argentometria), s-a arătat că în timpul titrării se produce o variație continuă a concentrației ionilor din soluție. Astfel, la titrarea unui acid cu o bază sau a unei baze cu un acid, se produce o variație continuă a concentrației ionilor de hidrogen (H^+), respectiv a *p*H-ului.

Modul în care se produce această variație în timpul titrării poate fi reprezentat grafic cu ajutorul curbelor de titrare (v. fig. 3).

Sfîrșitul titrării (punctul de echivalență) corespunde, pe grafic, variației bruște a *p*H-ului, iar practic poate fi observat prin schimbarea culorii indicatorilor (virare).

Titrarea conductometrică se bazează pe măsurarea electrică a variației concentrației ionilor din soluție în timpul titrării.

Pentru a înțelege cum se face această măsurare trebuie lămurite următoarele probleme:

1. Care este mărimea electrică ce variază proporțional cu schimbarea concentrației ionilor, în timpul titrării ?

2. Care este dispozitivul care permite măsurarea exactă a mărimii electrice respective ?

1. **Conductivitatea.** Una dintre mărimile electrice care variază proporțional cu variația concentrației ionilor din soluție este conductivitatea.

Orice soluție care conține ionii unei substanțe (a unui electrolit) oarecare este, din punct de vedere electric, o rezistență (R), căreia i se poate aplica legea lui Ohm *):

$$R = \frac{E}{I},$$

în care:

R este rezistența soluției, în Ω;

E — tensiunea aplicată, în V;

I — intensitatea curentului care trece prin soluție în A.

Valoarea inversă a rezistenței se numește conductanță și se notează cu K.

$$\frac{1}{R} = K.$$

* Dacă nu se produc fenomene de polarizație.

Rezistența R poate fi scrisă și sub forma :

$$R = \rho \frac{l}{S},$$

unde :

ρ este rezistența specifică sau rezistivitatea ;
l — lungimea conductorului ;
S — secțiunea conductorului.

Rezultă :

$$\frac{1}{R} = K = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \gamma \frac{S}{l},$$

unde $\frac{1}{\rho} = \gamma$ este conductibilitatea specifică sau conductivitatea.

În calcule practice aplicate conductoarelor metalice se folosește noțiunea de rezistivitate. În cazul soluțiilor este mai comod să se folosească noțiunea de conductivitate.

Conductibilitatea specifică reprezintă conductanța unui cub cu latura de 1 cm și depinde de concentrația ionilor în soluție și de viteza cu care aceștia se mișcă în soluție sub influența tensiunii aplicate E.

Dacă, de exemplu, într-un volum V de soluție, se găsește dizolvat un echivalent dintr-o substanță oarecare, atunci conductivitatea soluției se numește *conductivitate echivalentă* și se notează cu simbolul Λ.

Dacă se diluează foarte mult acest volum V (care conține un echivalent substanță), atunci conductivitatea soluției crește foarte mult. Limita pînă la care poate crește conductivitatea echivalentă se numește *conductivitate echivalentă limită* și se notează cu simbolul Λ_∞.

Există tabele în care sînt date conductivitățile echivalente limită ale diferiților ioni (numite și mobilități). De exemplu :

$$\Lambda_\infty H^+ = 349{,}82; \quad \Lambda_\infty Na^+ = 50{,}11$$

$$\Lambda_\infty NH_4^+ = 73{,}4; \quad \Lambda_\infty OH^- = 198, \text{ etc.}$$

Dispozitivul pentru măsurarea conductivității soluțiilor. Mărimea conductivității se apreciază prin măsurarea rezistenței R_x a soluției. Pentru efectuarea măsurării se introduce soluția într-un vas cu doi electrozi de platină platinată, care se montează pe unul dintre brațele punții Wheatstone (fig. 15).

Principiul de măsurare a conductivității, respectiv a rezistenței R_x, este următorul:

Se montează în punte rezistențele R_1, R_2, R_4 și R_x (R_x fiind rezistența soluției din vasul *1*).

Dacă se aplică acestei punți, la bornele *A* și *B*, o tensiune, atunci prin brațele punții vor circula curenții electrici i_1 și i_2.

Se aduce acul instrumentului indicator *2* în poziția zero, prin deplasarea cursorului rezistenței variabile R_4. În acest moment, puntea este în echilibru și deci se pot scrie relațiile:

$$i_1 R_x = i_2 R_1 ,$$

$$i_1 R_4 = i_2 R_2 .$$

Prin împărțirea celor două relații rezultă:

$$\frac{R_x}{R_4} = \frac{R_1}{R_2},$$

de unde

$$R_x = R_4 \frac{R_1}{R_2}$$

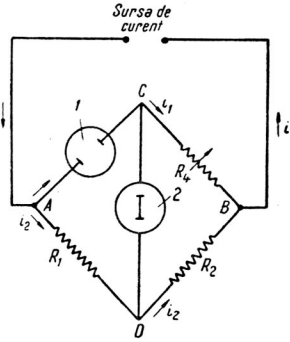


Fig. 15. Dispozitiv pentru măsurarea conductivității soluțiilor:
1 – vas (celulă) cu soluție; *2* – instrument indicator.

Pentru a calcula valoarea conductivității soluției se scrie relația cunoscută:

$$\frac{1}{R_x} = K = \gamma \frac{S}{l},$$

de unde

$$\gamma = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{l}{S}.$$

Raportul $\frac{l}{S}$ se numește constanta celulei de conductibilitate. Aceasta se determină experimental măsurînd rezistența R_0 a unei soluții etalon a cărei conductivitate γ_0 se cunoaște.

Rezultă:

$$\frac{l}{S} = \gamma_0 R_0 .$$

Cu ajutorul dispozitivului de măsurare a conductivității se poate efectua titrarea conductometrică.

Efectuarea titrării conductometrice. Titrarea conductometrică se aplică, în special, în reacțiile de

neutralizare și în cele de precipitare, deoarece, în aceste cazuri, curbele de titrare prezintă, în regiunea punctului de echivalență, o variație bruscă a concentrației ionilor și, deci, și a conductivității electrice.

Această variație bruscă a conductivității este ușor sesizată de instrumentul indicator.

Titrarea unui acid tare cu o bază tare. Să se arate cum variază conductivitatea electrică la titrarea unui acid tare cu o bază tare (de ex. HCl cu NaOH):

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

sau

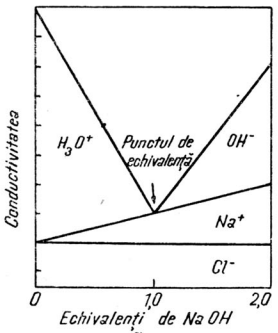
$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- = Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

In momentul inițial, cînd în soluție există numai ioni de hidrogen (H^+), conductivitatea soluției este mare, deoarece

$$\Lambda_\infty H^+ = 349{,}82.$$

Pe măsură ce se adaugă hidroxid de sodiu, ionii de hidrogen (H^+) sînt înlocuiți treptat de ionii de sodiu (Na^+).

Deoarece $\Lambda_\infty Na = 50{,}11$ este mai mică decît $\Lambda_\infty H^+$, conductivitatea soluției scade pînă în punctul de echivalență.



Prima picătură de hidroxid de sodiu în exces (adăugată, deci, după punctul de echivalență) produce o creștere a conductivității, deoarece $\Lambda_\infty CH^- = 198{,}0$ este mai mare decît $\Lambda_\infty Na^+$. Acest lucru se

Fig. 16. Curbe de titrare conductometrică:
a – titrarea unui acid tare cu o bază tare; *b* – titrarea unui acid tare cu o bază slabă.

vede clar în graficul din fig. 16, *a*, care reprezintă curba de titrare a unui acid tare cu o bază tare.

Titrarea unui acid tare cu o bază slabă. Se titrează, de exemplu, acid clorhidric cu hidroxid de amoniu:

$$HCl + NH_4OH = NH_4Cl + H_2O$$

sau

$$H^+ + Cl^- + NH_4^+ + OH^- = NH_4^+ + Cl^- + H_2O$$

În momentul inițial, cînd în soluție există numai ioni de hidrogen, avînd $\Lambda_\infty H^+ = 349{,}82$, conductivitatea soluției este mare. Pe măsura înlocuirii acestora cu ionii NH_4, avînd $\Lambda_\infty NH_4^+ = 73{,}4$, conductivitatea scade pînă în punctul de echivalență.

Prima picătură de hidroxid de amoniu în exces nu produce însă o creștere bruscă a conductivității, ca în cazul precedent, deoarece hidroxidul de amoniu, fiind o bază slabă, este puțin disociat și deci nu dă suficienți ioni hidroxil (OH^-). De aceea, curba de titrare se prezintă ca în fig. 16, *b*.

În același fel se analizează fenomenele pentru orice alt caz de titrare conductometrică.

d. *Potențiometria*

Titrarea potențiometrică se bazează pe măsurarea variației potențialului unui electrod indicator cufundat în soluția în care este dizolvată substanța care se analizează.

Potențialul electrodului indicator se schimbă o dată cu variația concentrației ionilor, variație care se produce în timpul titrării.

S-a arătat, însă, mai înainte, că alura curbelor de titrare, de exemplu la titrarea unui acid cu o bază, prezintă o variație mai mult sau mai puțin bruscă a concentrației ionilor de hidrogen în punctul de echivalență (observată prin virarea unui indicator). Deoarece potențialul de electrod variază o dată cu variația concentrației ionilor din soluție rezultă că, în momentul în care concentrația ionilor se schimbă brusc (este atins punctul de echivalență), și potențialul de electrod variază brusc (are un salt). Această variație bruscă poate fi observată cu un galvanometru etc. În acest moment, titrarea se consideră terminată.

Potențialul de electrod. Se știe că, prin introducerea unui metal într-o soluție care conține ioni din metalul respectiv (de ex. o sîrmă de argint în soluția de azotat de argint, o bară de cupru în soluția de sulfat de cupru etc.), la suprafața de contact a metalului cu soluția se stabilește o diferență de potențial, numită *potențial de electrod*, care se notează cu *e*.

Această diferență de potențial depinde de concentrația ionilor respectivi din soluție și variază o dată cu variația acestora.

Sistemul format din metal (de ex. Cu) în contact cu ionii săi din soluție (de ex. soluția de sulfat de cupru) se numește — electrod și se notează prescurtat $Cu|CuSO_4$ sau $Cu\,Cu^{2+}$.

Potențialul de electrod nu apare numai atunci cînd se introduce un metal în soluția care conține ionii metalului respectiv. Astfel, dacă în soluția care conține un amestec de sare feroasă (Fe^{2+}) și sare ferică (Fe^{3+}) se introduce un alt metal, de exemplu o sîrmă de platină, la suprafața de contact a platinei cu soluția se stabilește, de asemenea, o diferență de potențial, adică un potențial de electrod. Acest potențial variază, de asemenea, cu variația concentrației ionilor din soluție (în cazul dat, Fe^{2+} și Fe^{3+}).

Un astfel de electrod, de exemplu de platină, argint, mercur etc., care nu se află în contact cu ionii săi, ci cu alți ioni, transmițînd totuși variația potențialului, care se produce o dată cu variația concentrației ionilor, se numește *electrod indicator.*

Astfel de electrozi indicatori se folosesc cu succes și în titrarea potențiometrică.

Măsurarea potențialului de electrod. S-a arătat că potențialul de electrod variază o dată cu variația concentrației ionilor din soluție (de ex. în timpul titrării).

Nici potențialul de electrod și nici variația acestuia nu pot fi măsurate direct și în mod absolut. Potențialul de electrod (respectiv variația acestuia) poate fi măsurat numai în raport cu un alt electrod, numit *electrod de comparație,* al cărui potențial rămîne constant în tot timpul cît se face măsurarea. De cele mai multe ori, ca electrod de comparație se folosește electrodul de calomel *). Electrodul de comparație trebuie să vină de asemenea în contact cu soluția de analizat. Acest contact se realizează, fie direct, prin introducerea electrodului de comparație în soluția de analizat, fie indirect, printr-un sifon electrolitic (tub răsturnat în formă de *U* plin cu soluție de KCl).

Astfel, soluția de analizat, împreună cu cei doi electrozi (electrodul indicator și electrodul de comparație), formează un element galvanic, căruia i se poate măsura în orice moment forța (tensiunea) electromotoare, folosind, de exemplu, o schemă simplă, cum este cea din fig. 17.

Metoda de măsurare a forței electromotoare care folosește această schemă se numește *metoda compensației.*

*) Electrodul de calomel este format din mercur, clorură mercuroasă solidă și soluție saturată de clorură de potasiu. Se notează: $Hg|Hg_2Cl_2$ soluție KCl.

Instalația se compune dintr-un fir etalonat AB, cu rezistență mare, numit și fir potențiometric, la capetele căruia este conectat un acumulator A, avînd forța electromotoare E_a cunoscută și întotdeauna mai mare decît forța electromotoare a elementului format din cei doi electrozi și soluția de analizat.

Tot la capetele firului potențiometric, prin intermediul contactului mobil K, se conectează și cei doi electrozi (electrodul indicator și electrodul de comparație).

Firul potențiometric AB este întins pe o riglă gradată.

Înainte de începerea titrării se deplasează contactul mobil K pe firul AB, pînă cînd acul galvanometric G este adus la zero (punctul D).

În această situație, forța electromotoare a acumulatorului E_a (cunoscută) este compensată de forța electromotoare E_x (necunoscută) a elementului format din cei doi electrozi.

Deci se poate scrie:

$$\frac{E_a}{E_x} = \frac{AB}{AD},$$

de unde:

$$E_x = E_a \frac{AD}{AB},$$

unde AD și AB se măsoară direct pe riglă.

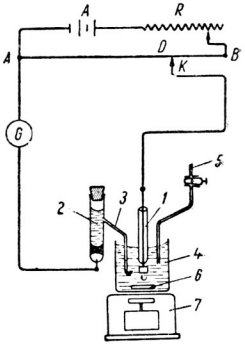


Fig. 17. Schemă principială pentru titrare potențiometrică: 1 – electrod indicator; 2 – electrod de comparație (colomel); 3 – sifon electrolitic cu soluție de KCl; 4 – pahar cu soluția de analizat; 5 – biuretă cu reactivul de titrare; 6 – agitator; 7 – motor; AB – fir potențiometric; K – contact mobil (cursor); R – reostat; G – galvanometru; A – acumulator.

Din momentul începerii titrării, datorită variației concentrației ionilor din soluție se produce și variația corespunzătoare a lui E_x.

Proporțional cu variația lui E_x trebuie deplasat și cursorul mobil K, pentru aducerea la „zero" a acului galvanometrului (echilibrarea lui E_x cu E_a).

În punctul de echivalență se produce o variație bruscă a lui E_x*) și deci, pentru echilibrare, cursorul K trebuie deplasat mult. În acest moment, titrarea se consideră terminată.

---

*) De aceea, în apropiere de punctul de echivalență, soluția din biuretă trebuie adăugată în picături mici și cu foarte multă atenție. În tot timpul titrării, soluția trebuie agitată.

Dispozitivul cu fir potențiometric este destul de greoi. În practică, măsurătorile potențiometrice se fac cu dispozitive (potențiometre) mai perfecționate.

În cazul titrării potențiometrice, curba de titrare reprezintă variația forței electromotoare a soluției care se titrează, în funcție de volumul N al soluției cu care se titrează.

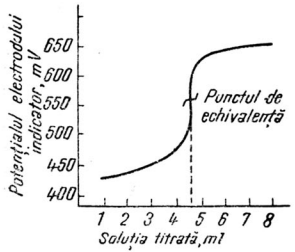


Fig. 18. Forma curbei de titrare potențiometrică.

În fig. 18 este reprezentată alura unei curbe de titrare potențiometrică, întîlnită în special în reacțiile de neutralizare și precipitare.

Titrarea potențiometrică poate fi folosită pentru majoritatea metodelor de analiză volumetrică (neutralizare, oxidimetrie, precipitare).

3. Cromatografia

Principiul metodei. Cromatografia este o metodă de separare și de analiză a unor amestecuri de substanțe aflate fie în stare lichidă, fie în stare de vapori sau de gaz.

Principiul metodei cromatografice de analiză este următorul: se trece amestecul (lichid, vapori, gaze) care se analizează printr-o coloană umplută cu o substanță cu proprietăți adsorbante. Aceasta reține toți componenții amestecului care se analizează. În acest mod s-a efectuat *aplicarea probei.*

Se trece apoi prin coloană o substanță (lichidă sau gazoasă), numită *eluant* sau *developant.* Eluantul deplasează de-a lungul coloanei substanțele adsorbite, formîndu-se astfel zone succesive de diferite grosimi. Fiecare dintre aceste zone conține un component al amestecului care se analizează. Această operație se numește *developarea cromatogramei.*

Dacă se continuă introducerea eluantului, aceste zone se deplasează în aceeași ordine, ieșind succesiv pe la partea inferioară a coloanei. Această operație se numește *evacuarea componenților.*

Pe măsura ieșirii lor din coloană, componenții amestecului sînt colectați și analizați succesiv printr-un mijloc oarecare, care va fi descris mai departe. S-a realizat astfel o separare cromato-

grafică a componenților substanței de analizat, urmată de analiza fiecărui component.

Separarea amestecului de componenți cu ajutorul eluantului în zone distincte se datorește capacității de a se adsorbi (adsorbabilității) diferite a componenților pe adsorbantul respectiv; eșalonarea și deci evacuarea zonelor se fac în ordinea crescîndă a adsorbabilității componenților.

Efectul separării componenților unui amestec prin metoda cromatografică poate fi comparat cu acela al separării componenților, prin distilare fracționată într-o coloană cu un număr foarte mare de talere teoretice.

Efectuarea analizei cromatografice. Din cele arătate mai sus rezultă că pentru efectuarea analizei cromatografice (atît a amestecurilor în stare lichidă, cît și în stare de vapori sau de gaz) sînt necesare: o coloană, eluantul și detectorul.

1. *Coloana* conține substanța care reține componenții amestecului de analizat. Această substanță poate fi:

a) un solid cu proprietăți adsorbante (silicagel, oxid de aluminiu etc.); metoda care folosește adsorbanți se numește cromatografie de adsorbție;

b) un lichid cu proprietăți adsorbante, îmbibat pe o substanță solidă; metoda se numește cromatografie de repartiție.

2. *Eluantul* este substanța care produce separarea în zone succesive (developarea) componenților analizați, în ordinea crescîndă a adsorbabilității (sau absorbabilității) acestora.

Dacă amestecul care se analizează este în stare lichidă, eluantul este lichid. În cazul amestecurilor de vapori sau de gaze, eluantul este un gaz pur.

3. *Detectorul* este un dispozitiv care pune în evidență apariția componenților de analizat, pe măsura evacuării lor din coloană de către eluant. Detectorul este prevăzut de obicei cu un dispozitiv de înregistrare automată a concentrației componenților, înregistrare care se face, bineînțeles, în ordinea evacuării componenților din coloană.

Formele constructive ale coloanei, principiul de funcționare și construcția detectorului, natura adsorbantului (absorbantului) și a eluantului diferă după metoda cromatografică folosită. De aceea, înainte de a arăta cum se face alegerea acestora pentru diferite cazuri concrete, este necesară o clasificare a metodelor cromatografice.

a. *Clasificarea metodelor cromatografice*

Clasificarea după starea de agregare a amestecurilor analizate. S-a arătat înainte că metoda cromatografică poate fi folosită atît pentru analiza amestecurilor lichide cît și a celor în fază de vapori sau de gaz. De asemenea, s-a arătat că substanța care se introduce în coloană pentru reținerea componenților amestecului analizat poate fi un solid cu proprietăți adsorbante sau un lichid îmbibat pe o substanță solidă.

În consecință se poate face următoarea schemă:

Substanța conținută în coloană	*Starea de agregare a amestecului analizat*
I. Substanță solidă (adsorbant)	1. Amestecul analizat este în stare lichidă. Metoda: cromatografia de adsorbție în fază lichidă.
	2. Amestecul analizat este în stare de vapori sau de gaz. Metoda: cromatografia de adsorbție în fază gazoasă.
II. Substanță lichidă (absorbant) îmbibată pe suprafața unui solid inert	1. Amestecul analizat este în stare lichidă. Metoda: cromatografia de repartiție în fază lichidă.
	2. Amestecul analizat este în stare de vapori sau de gaz. Metoda: cromatografia de repartiție gaz-lichid

Clasificarea după modul în care se efectuează developarea cromatogramei. 1. **Cromatografia cu developare prin eluare.** Aceasta este metoda clasică de developare. De aceea a și fost prezentată la începutul acestui capitol. Amestecul de analizat ($A+B$) se aplică la partea superioară a coloanei de adsorbție (componentul B este adsorbit mai puternic decît A). Se introduce apoi eluantul E, care provoacă separarea și eșalonarea componenților în coloană și apoi evacuarea lor succesivă din coloană (fig. 19, *a*).

Pe măsura evacuării lor, componenții sînt detectați (analizați).

2. **Analiza frontală.** Această metodă constă în introducerea continuă și cu o concentrație constantă a amestecului de analizat în coloană împreună cu eluantul: componenții probei apar succesiv în eluant. Fenomenul se produce astfel: zona ocupată de componentul cel mai ușor adsorbabil B se lărgește din ce în ce mai mult pînă la saturare. Componentul mai puțin adsorbabil A iese din coloană. În momentul în care în eluant apare și componentul B, care nu mai este reținut în coloană, compoziția eluantului la intrare este identică cu compoziția lui la ieșire (fig. 19, *b*).

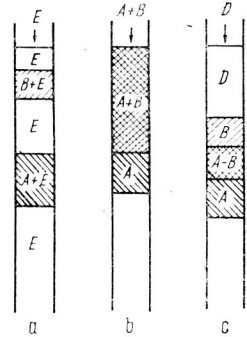


Fig. 19. Metode de cromatografie:
a – developare prin eluare; *b* – analiză frontală; *c* – developare prin dezlocuire.

3. **Cromatografia cu developare prin dezlocuire.** Amestecul de analizat ($A+B$) se aplică (se adsoarbe) la partea superioară a coloanei (ca și în cazul developării prin eluare). Se introduce apoi în coloană un eluant (un dezlocuitor) D care, spre deosebire de eluantul folosit în metoda eluării, este mai adsorbabil decît oricare dintre componenții probei. În felul acesta, eluantul D dezlocuiește succesiv componenții A și B (fig. 19, *c*).

Tratarea tuturor acestor metode depășește cadrul lucrării de față. În cele ce urmează se vor descrie numai metodele cu aplicabilitate mai largă în practica curentă de laborator, și anume:

— cromatografia de adsorbție în fază lichidă;
— cromatografia de repartiție gaz-lichid;
— cromatografia de adsorbție în fază gazoasă.

În toate aceste metode cromatografice se folosește, în special, developarea prin eluare.

b. *Cromatografia de adsorbție în fază lichidă*

Cromatografia de adsorbție în fază lichidă a fost descoperită, în anul 1903, de botanistul rus Țvet, care a folosit-o pentru separarea unor pigmenți vegetali. Pentru developarea cromatogramei, Țvet a folosit metoda eluării. Deoarece zonele formate prin eluare erau colorate, Țvet a numit această metodă „cromatografie", denumire care s-a păstrat pînă astăzi.

În condițiile de laborator se folosește, de obicei, un dispozitiv simplu, reprezentat în fig. 20. Coloana se confecționează

dintr-un tub de sticlă subțiat la partea inferioară. Raportul obișnuit dintre diametrul și înălțimea coloanei de adsorbant este aproximativ 1 : 20.

Pentru ca eluantul să se scurgă uniform pe întreaga secțiune a coloanei și pentru ca zonele obținute să fie net delimitate, trebuie ca particulele de adsorbant să fie cît mai omogen repartizate în coloană. În acest scop, adsorbantul mărunțit trebuie bine cernut și introdus în coloană în stare uscată.

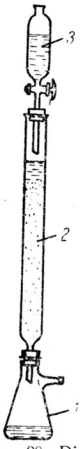


Fig. 20. Dispozitiv pentru cromatografia de adsorbție în fază lichidă:
1 — vas de trompă; *2* — coloană de sticlă; *3* — pilnie picătoare.

Uneori adsorbantul se introduce în coloană sub forma unei suspensii omogene în eluantul care va fi folosit pentru developare.

A d s o r b a n ț i i. Adsorbanții frecvent folosiți în cromatografia de adsorbție sînt oxidul de aluminiu, silicagelul, oxidul de magneziu, argilele active și, mai rar, carbonații și sulfații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase. În unele cazuri, în special cînd se face adsorbția din soluții apoase sau alcaline, se recomandă folosirea cărbunelui activat.

După proprietățile lor, adsorbanții pot fi clasificați în două grupe: adsorbanți polari (hidrofili) și nepolari (hidrofobi). Adsorbanții polari au o afinitate mare față de apă și față de alți dizolvanți polari. Aceștia sînt în special oxizi, carbonați, sulfați etc.

Adsorbanții nepolari nu prezintă afinitate față de apă și față de alți dizolvanți polari. Dintre aceștia fac parte diferitele sorturi de cărbune activ.

Pentru reproductibilitatea separărilor cromatografice este necesar să se poată prepara adsorbanți cu o anumită activitate, care să poată fi ușor controlată. Prepararea adsorbantului trebuie făcută adesea de către experimentator. Astfel, pentru a obține oxid de aluminiu în scopuri cromatografice se folosește oxidul de aluminiu din comerț (tehnic), cu un conținut variabil și nedeterminat de apă. Acesta are o activitate de adsorbție foarte redusă. Activarea se face prin încălzire la 400—450 °C, timp de 3 ore, rezultînd un oxid cu umiditate de 2—3%, după care se tratează cu acid clorhidric diluat, fierbinte, pentru transformarea formei alcaline a oxidului în formă acidă; se spală și se usucă la 300—350 °C. Se obține un oxid de aluminiu cu activitate superioară, care poate fi micșorată prin adăugare de apă.

Gradul de mărunțire al adsorbantului este foarte important. Cu cît dimensiunile particulelor sînt mai mici, cu atît la developare zonele se delimitează mai bine, însă crește concomitent rezistența coloanei. De aceea se recomandă să se amestece adsorbantul fin, cu anumite calități de pămînt de infuzorii (diatomite) avînd capacitate de adsorbție foarte mică.

E l u a n ț i i. Alegerea eluantului este foarte importantă. Cu cît eluantul este mai polar, cu atît se adsoarbe mai mult pe adsorbanții polari și mai puțin pe adsorbanții nepolari. Eluantul trebuie să fie redistilat, deci lipsit de reziduuri nevolatile.

Eluanții folosiți frecvent sînt eterul de petrol, benzenul, eterul etilic, alcoolul etilic etc. Uneori se folosesc tetraclorura de carbon și cloroformul.

Trebuie remarcat că cromatografia de adsorbție permite separarea mai ușoară a combinațiilor izomere decît a celor omoloage, deoarece omologii, mai ales cei superiori, se deosebesc foarte puțini între ei, prin capacitatea de a fi adsorbiți.

c. *Cromatografie de repartiție gaz-lichid*

Această metodă se folosește pentru analiza amestecurilor în fază de vapori sau de gaz. Dispozitivul folosit de obicei în acest scop este reprezentat schematic în fig. 21, *a*. El este construit dintr-o coloană dreaptă sau în spirală *1*, conținînd granule de material inert (suportul), îmbibat cu un absorbant lichid puțin volatil. Lichidul absorbant îmbibat în suportul inactiv constituie așa-numita *fază staționară*.

Proba de analizat se introduce cu un dispozitiv special (de obicei o seringă) pe la partea superioară a coloanei. Drept eluant se folosește un gaz inert (purtător) comprimat în butelia *2*. Acesta transportă prin coloană cu viteze diferite (datorită absorbabilității diferite a acestora) componenții amestecului analizat aflați în stare de vapori, astfel încît componenții ies succesiv din coloană. Pe măsură ce părăsesc coloana, componenții sînt detectați cu ajutorul unui dispozitiv sensibil (detector) *4*, de cele mai multe ori un catarometru. Atît coloana cît și catarometrul sînt menținute la temperatură constantă cu ajutorul termostatelor *3*.

Eficacitatea separării componenților în coloană depinde de o serie de factori, și anume: natura și cantitatea absorbantului, mărimea particulelor materialului inert, lungimea și diametrul coloanei, temperatura, natura și viteza gazului purtător, proprietățile componenților amestecului, mărimea probei analizate (în practica analitică, aceasta variază între 1 și 100 mg).

Pe măsura detectării cantității componenților cu ajutorul detectorului *4* are loc și înregistrarea acestora, folosindu-se un milivoltmetru cuplat cu un dispozitiv de înregistrare obișnuit. Se obține o curbă ca în fig. 22 (cromatogramă), fiecare maxim co-

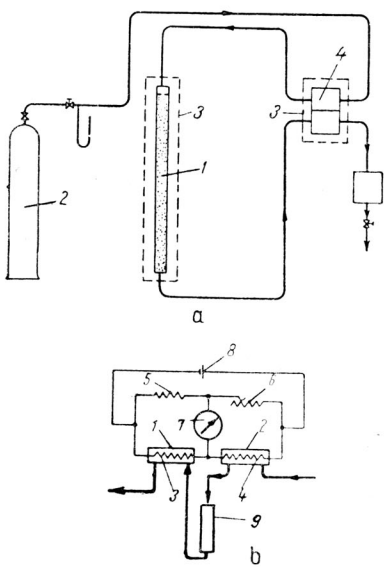


Fig. 21. Schema dispozitivului pentru cromatografia gazelor:

a — schema generală; *1* — coloană; *2* — butelie; *3* — termostate; *4* — detector (catarometru); *b* — schema electrică a detectorului; *1* — celulă de măsurare; *2* — celulă de comparație; *3, 4* — rezistențe de platină; *5* — rezistență fixă; *6* — rezistență variabilă; *7* — aparat indicator; *8* — sursă de curent; *9* — coloană.

respunzînd cantității unui anumit component din amestecul analizat.

Suporturile și lichidele de absorbție folosite în cromatografia de repartiție. S-a arătat că componenții amestecului gazos care se analizează se separă în coloană prin fenomenul de repartiție repetată între un lichid greu volatil (absorbantul) îmbibat pe un suport inert și

Încălzirea se face treptat, uniform, și pe o suprafață mai mare în jurul locului care urmează să fie prelucrat. Sticla trebuie să fie perfect curată și uscată.

Pentru preîncălzire, obiectul de sticlă se ține la distanță deasupra unei flăcări mici, rotindu-l în jurul axei sale și mișcîndu-l

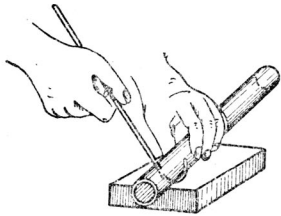


Fig. 25. Tăierea tuburilor largi cu ajutorul unui cîrlig metalic încălzit la roșu.

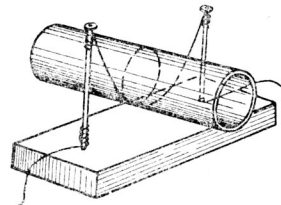


Fig. 26. Tăierea tuburilor cu ajutorul unei rezistențe electrice.

la dreapta și la stînga pentru a cuprinde o suprafață cît mai mare. După ce s-a încălzit astfel se apropie piesa, cu atenție, de flacăra luminoasă.

Rotind continuu piesa, așa cum s-a arătat mai sus, se mărește temperatura flăcării introducînd treptat aer și, dacă este cazul, și oxigen, în funcție de temperatura de topire a sticlei respective.

Cînd flacăra începe să se coloreze în galben, datorită volatilizării compușilor cu sodiu, se poate încălzi cu flacără puternică numai porțiunea de sticlă care urmează să fie prelucrată.

Răcirea, în special în cazul cînd s-au executat suduri, trebuie făcută de asemenea cu mare atenție, pentru a elimina tensiunile din masa sticloasă, rezultate în urma prelucrării.

Scăderea temperaturii se face treptat (mult mai lent decît s-a făcut încălzirea), la sfîrșit piesa afumîndu-se în întregime.

Piesa afumată se lasă să se răcească la temperatura camerei, ferind-o de curenții de aer rece și de contactul cu obiecte reci.

Rotunjirea muchiilor ascuțite, îndoirea și tragerea tuburilor de sticlă. Dacă tuburile nu se prelucrează mai departe, muchiile tăioase se rotunjesc, topindu-le puțin la flacără. În acest scop se alege un bec de gaz suficient de puternic, pentru ca flacăra să cuprindă capătul tubului în întregime.

Cînd marginea s-a înmuiat (are culoarea roșie vie) se retrage imediat tubul din flacără, pentru a nu se micșora secțiunea.

Îndoirea tuburilor cu diametre mici se poate face în laborator, încălzind sticla cu ajutorul unui bec de gaz, la care se adaptează un dispozitiv de lățire a flăcării (coadă de rîndunică), care permite încălzirea tubului pe o porțiune mai mare.

Tubul se încălzește pînă cînd sticla devine atît de moale, încît tubul începe să se îndoaie de la sine; se scoate din flacără și se îndoaie printr-o mișcare nu prea rapidă, ridicînd capetele în sus.

Tuburile cu diametrul mai mare decît 8 mm se suflă în timpul îndoirii, pentru a rectifica eventualele strangulări care apar.

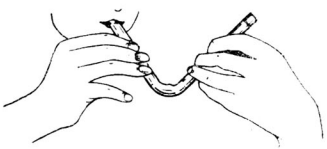


Fig. 27. Poziția mîinilor la îndoirea unui tub.

În acest scop, înainte de a se începe operația de încălzire, unul dintre capetele tubului se închide cu un dop. Suflarea se face în afara flăcării, poziția mîinilor și a executantului fiind cea indicată în fig. 27.

Dacă la îndoire a apărut o îngustare a secțiunii, aceasta se poate corecta încălzind cu o flacără mică îndoitura tubului și suflînd apoi în tub. Uneori, pentru montarea instalațiilor este necesar să se dea tuburilor de sticlă îndoituri precise, sub diferite unghiuri și la diferite distanțe. În acest caz este foarte util să se confecționeze mai întîi un șablon din sîrmă moale, care servește drept model în timpul îndoirii tubului de sticlă.

O altă operație care se realizează cu ușurință, cu mijloace simple, este îngustarea tuburilor la un diametru mai mic, sau chiar la dimensiuni capilare, prin tragerea tubului încălzit pînă la înmuiere. Tragerea se face încet, în poziție verticală, în afara flăcării. În cazul cînd este necesar ca porțiunea cu diametru mai mic să aibă pereții de grosime egală cu restul tubului (de exemplu la obținerea capilarelor pentru distilare în vid), sticla se încălzește puternic, comprimînd capetele tubului, astfel încît în porțiunea respectivă să se obțină o îngroșare a pereților (ca în fig. 28), după care se trage capilarul în modul arătat mai sus.

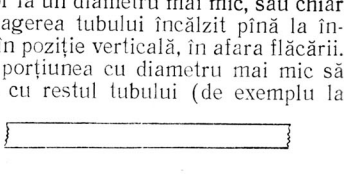


Fig. 28. Tragerea capilarelor cu pereți groși.

Pentru confecționarea capilarelor cu pereți foarte subțiri, utilizate la determinarea punctului de topire, se folosesc tuburi cu pereți subțiri, care se trag cît se poate de repede, imediat după

cald, vor fi ținute puțin la gura acestuia. Se mărește mult durata de utilizare a creuzetelor, dacă scoaterea lor din cuptor se face treptat, ținîndu-le circa 2 min în zona mai rece de la gura cuptorului.

2. Ustensile de laborator

a. *Descrierea principalelor ustensile de laborator*

Ustensilele de laborator utilizate mai des sînt piesele metalice de susținere și fixare: stative, cleme, mufe, inele etc.

Stativele pot fi mobile, susținute de o placă dreptunghiulară sau de un trepied, și se utilizează pentru montarea aparaturii de laborator la diferite niveluri.

Pentru montarea unor aparate sau a unor instalații mai complicate este necesar să se utilizeze mai multe stative, ceea ce implică greutăți de montaj și adeseori nu asigură o stabilitate suficientă. Pentru a înlătura acest inconvenient se confecționează stative complexe, alcătuite din mai multe bare fixate sub formă de grilaj pe un perete sau pe un panou.

Drept bare de susținere pot fi folosite țevi prin care circulă diferitele utilități (apă, abur, gaz metan), care se introduc în instalație după necesitate. Barele transversale pot fi fixate la diferite înălțimi cu ajutorul unor mufe (v. fig. 52) sau al unui alt sistem de fixare adecvat.

Un alt sistem de stativ cu distanțe reglabile poate fi construit din patru stative obișnuite, cu placă (eventual bara fixată în mijlocul plăcii), între care se pot fixa bare transversale de diferite lungimi (aceste bare se pot confecționa din fier beton obișnuit, fig. 50).

Pentru fixarea aparatelor pe stative se utilizează cleme de diferite construcții (fig. 51), care se fixează pe stativ cu ajutorul mufelor (fig. 52). Mufele se confecționează din oțel, fontă, aluminiu sau din diferite aliaje (în special bronz). Pentru fixarea pieselor grele nu se vor utiliza mufe de bronz.

La alegerea clemelor se va ține seamă că deschiderea acestora trebuie să corespundă cu diametrul aparatului care urmează să fie fixat. Pentru unele aparate (de exemplu baloane de sulfonare cu gît foarte larg) se confecționează cleme speciale, dintr-o bucată de tablă fixată pe un suport, deschiderea clemei reglîndu-se după dimensiunile aparatului.

Pentru micșorarea secțiunii sau pentru închiderea tuburilor de cauciuc se utilizează cleme cu arc (Mohr) și cleme cu șurub

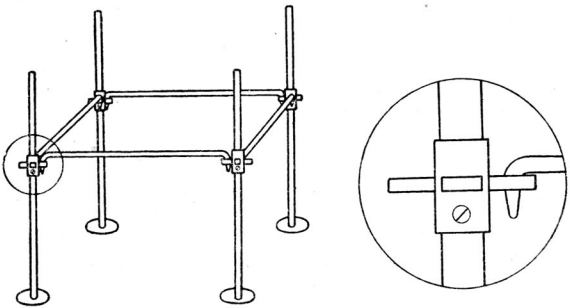


Fig. 50. Stativ cu distanțe reglabile.

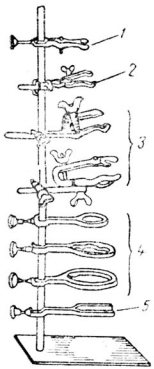
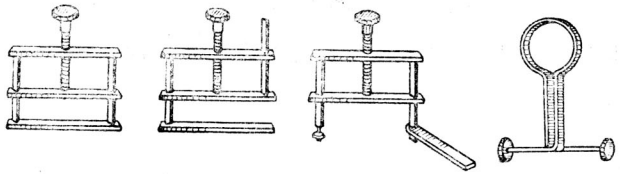


Fig. 51. Stativ cu trusă :
1 – clemă mică ; **2** – clemă mijlocie ; **3** – cleme mari ; **4** – inele ; **5** – furcă.

Fig. 52. Mufă.

(Hoffmann) (fig. 53). La montarea acestor cleme, tubul de cauciuc trebuie să se găsească la jumătatea părții care strînge. Deoarece clemele cu șurub pot găuri cauciucul, părțile care strîng vor



a b

Fig. 53. Cleme:
a – cleme Hoffmann ; *b* – clemă Mohr.

fi îmbrăcate în tuburi de cauciuc tăiate pe generatoare ; strîngerea se va face cu atenție, controlînd periodic starea cauciucului.

Fig. 54. Trepied.

Fig. 55. Cleşte pentru creuzete.

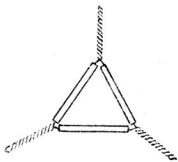


Fig. 56. Triunghi de porțelan.

Pentru executarea lucrărilor de calcinare se folosesc foarte des o serie de ustensile simple, ca : trepiedul, cleștele pentru creuzet și triunghiul de porțelan (fig. 54—56).

b. *Dopuri*

Pentru închiderea recipienților, a flacoanelor cu reactivi, sau la montarea aparatelor, se folosesc dopuri de diferite materiale (sticlă, plută, cauciuc, azbest) și de diferite dimensiuni.

Pentru a putea fi utilizate la montarea aparatelor, dopurile se ajustează pentru dimensiunile respective și, de cele mai multe ori, se găuresc.

Dopurile de plută se prelucrează ușor cu pila și pot fi găurite cu ajutorul unor perforatoare simple (fig. 57). Înainte de prelucrare, dopurile de plută vor fi presate cu ajutorul unor clești pentru dopuri (fig. 58).

Prelucrarea dopurilor de cauciuc se face mai greu. Ajustarea se face cu ajutorul unei pile (în nici un caz prin tăiere cu cuțitul), iar găurirea, cu aceleași perforatoare ca la dopurile de plută, ungîndu-se perforatorul cu glicerină sau cu ulei de vaselină.

La perforarea dopurilor trebuie observat ca perforatorul să fie tot timpul perpendicular pe suprafața supusă perforării, deoa-

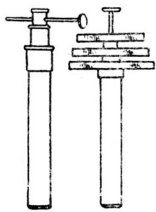


Fig. 57. Perforatoare pentru dopuri.

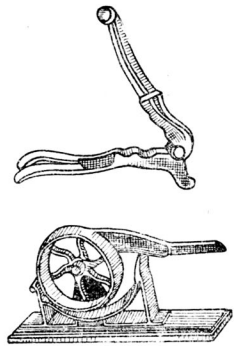


Fig. 58. Clești pentru presarea dopurilor.

Fig. 59. Ascuțirea perforatorului.

rece altfel se obține o gaură oblică, care duce la montarea greșită a racordurilor sau a pieselor respective. Perforatorul trebuie să fie bine ascuțit. Dacă marginile s-au tocit, ascuțirea se face cu ajutorul unei piese auxiliare, ca în fig. 59.

3. **Montarea instalațiilor de laborator**

Înainte de a trece la montarea unei instalații de laborator trebuie să se cunoască în amănunt procesul, operațiile care vor fi executate și schema instalației.

Pentru fiecare dintre piesele componente se verifică în ce măsură corespunde scopului propus. Se ține seamă dacă nu există nepotriviri între grosimea și calitatea sticlei, pe de o parte, și presiunea (vidul, temperatura și modul de încălzire), pe de altă parte.

Astfel, nu se vor utiliza la instalații de vid baloane cu pereți subțiri sau cu fundul plat, și se va evita încălzirea directă a vaselor cu pereți groși. În general, sticla nu va fi folosită la temperaturi prea înalte.

Se va evita expunerea punctelor de sudură și a sticlei de calitate inferioară la variații bruște de temperatură.

În cazul cînd piesele corespund calitativ scopului propus, se verifică fiecare piesă dacă nu prezintă zgîrieturi sau fisuri. Înlăturarea acestor piese încă de la început înseamnă eliminarea unui pericol sigur de spargere a sticlei în timpul lucrului, ceea ce ar duce la accidente, pierderi de reactivi, pierdere de timp pentru demontarea și refacerea instalației etc.

Se trece apoi la verificarea șlifurilor, a dopurilor, a tuburilor de cauciuc, a cordoanelor electrice și a pieselor metalice cu ajutorul cărora se fixează aparatele de sticlă.

Stativele cu dimensiuni adecvate se verifică dacă au stabilitate (nu se clatină sau nu trepidează) și dacă sînt verticale.

Se aleg mufele, clemele și inelele potrivite cu greutatea și dimensiunile aparatelor de fixat, controlînd starea șuruburilor și a materialului care va izola sticla de metal.

Alegerea pieselor de legătură este o operație foarte importantă, deoarece trebuie asigurată etanșeitatea instalației. De aceea se verifică dacă șlifurile se potrivesc perfect (nu „bat" cînd sînt introduse una în alta, iar cînd sînt unse cu vaselină formează o peliculă continuă, așa-numita oglindă).

Pentru a putea obține și menține o bună etanșeitate a instalației trebuie să se aleagă un agent de ungere a șlifurilor adecvat, care să nu fie îndepărtat în timpul lucrului. (Rețete de unsori, v. anexa 12).

Dopurile de plută sau de cauciuc, potrivit cu natura substanțelor care circulă prin instalație, se înmoaie (pluta prin fierbere în apă și presare, cauciucul prin fierbere în ulei) și apoi se ajustează după dimensiunile pieselor care urmează să fie asamblate. La executarea găurilor în dopuri se ține seama că, pentru o bună etanșare, acestea trebuie să fie cu circa 1 mm mai înguste decît tubul de sticlă.

Tuburile de sticlă trebuie să aibă capetele rotunjite la flacără și să fie legate cu ajutorul unor tuburi de cauciuc cu dimensiuni potrivite, curate în interior, elastice și fără fisuri.

După ce în felul acesta au fost adunate și verificate părțile componente ale instalației, se alege locul unde se va face montajul și toate piesele se așază la îndemînă, sprijinite, pentru a nu se sparge.

La alegerea locului de montaj se ține seamă de asigurarea, pe toată durata lucrării, a utilităților (apă, curent de tensiunea dorită, gaz etc.) și a condițiilor de securitate (ventilație, spațiu de trecere, legarea instalațiilor electrice la pămînt, montarea pa-

ravanelor de protecție, fixarea buteliilor cu gaze comprimate, vecinătatea altor instalații etc.).

La montarea propriu-zisă trebuie respectate anumite criterii în ordinea operațiilor.

Se așază stativele metalice și se montează piesa principală (ca greutate), începînd de la baza instalației. Montarea se face de jos în sus, pentru asigurarea unei sprijiniri corecte a pieselor una într-alta (prin șlifuri). Clemele trebuie montate astfel, încît să nu existe contacte de metal-sticlă; piulițele-fluture trebuie să poată fi manevrate ușor, iar mufa să prindă tija clemei de jos în sus.

Se recomandă ca asamblarea diferitelor piese de sticlă să fie făcută de un singur manipulant, pentru a sezisa mai ușor eventualele solicitări la care sînt supuse piesele (sticla este oarecum elastică, dar deformațiile trebuie înlăturate imediat). Ajutorul altei persoane este necesar (pentru sprijinirea pieselor, desfacerea mufelor etc.) atunci cînd se face deplasarea unei piese sau a unui ansamblu.

La asamblare se procedează în felul următor: se fixează mai întîi piesa principală, și apoi se potrivește piesa anexă; dacă aceasta nu se poate așeza corect și piesa principală trebuie mutată, se pune anexa de o parte, se efectuează deplasarea necesară și se reia operația. Manevrarea ambelor piese simultan poate duce la spargerea lor sau la fixarea incorectă a clemelor.

Fixarea pieselor de legătură se face cu mare atenție: șlifurile unse se apasă bine unul într-altul prin rotire, sprijinindu-le de ambele părți; apoi, dacă șlifurile sînt prevăzute cu cornițe, se montează resorturile de sîrmă care strîng legătura respectivă.

Tuburile de sticlă, cu dimensiuni și forme adecvate (coturi, teuri, olive etc.), se leagă între ele cu tuburi de cauciuc (sau de material plastic) cu lungimi potrivite. Pentru ca tuburile de sticlă să intre mai ușor în cauciuc se ung cu apă, cu soluție diluată de hidroxid alcalin sau cu glicerină.

Aparatele de măsură și de control și legăturile electrice se montează la sfîrșit, verificîndu-se continuitatea conductoarelor. După terminarea montajului se trece la controlul instalației, care presupune următoarele operații:

— se face confruntarea cu schema, verificînd fluxul propus și circuitele;

— se elimină eventualele strangulări și se corectează legăturile electrice;

— se verifică poziția clemelor, înlăturînd contactele metal-sticlă;

— se pun în mișcare piesele mobile și se observă dacă există trepidații;

— se efectuează controlul etanșeității, detectarea și înlăturarea eventualelor puncte neetanșe.

Pentru a verifica etanșeitatea se face un vid oarecare cu ajutorul unei pompe sau al unei trompe de apă, se izolează instalația, închizînd intrările și ieșirile cu ajutorul unor cleme cu șurub, bine strînse, și se urmărește vidul cu ajutorul unui manometru cu mercur legat la instalație.

Dacă depresiunea creată inițial nu se menține sînt necesare detectarea și corectarea punctelor de neetanșeitate.

Fiecare îmbinare (șlif, robinet sau legătură sticlă-tub flexibil) poate constitui o sursă de neetanșeitate.

Detectarea acestor puncte se poate face prin mai multe metode. Se dau în continuare cîteva dintre cele mai simple. Se creează o ușoară suprapresiune în instalație (cîțiva mm Hg) și la exteriorul îmbinărilor se întinde, cu ajutorul unei pensule, o soluție de săpun; punctele de neetanșeitate sînt marcate de apariția bulelor de gaz.

O altă cale este introducerea în instalație a unui gaz ușor de detectat. De exemplu se introduce amoniac și se urmărește circuitul cu un tampon îmbibat cu acid clorhidirc diluat. Acolo unde scapă amoniac se formează un fum alb (clorură de amoniu). Această metodă se poate aplica numai în cazul cînd atmosfera din încăpere este lipsită de amoniac.

Dacă instalația nu are piese metalice, se poate crea un vid de 3—4 mm Hg, și se dispune de o sursă de curent de înaltă frecvență, neetanșeitatea poate fi detectată ușor, datorită faptului că descărcarea se concentrează în locul neetanș și acolo apare un punct luminos.

Înainte de a considera terminată instalația, se verifică, din punctul de vedere al respectării normelor de tehnică a securității muncii, și se supune examinării unei persoane străine (cu calificare corespunzătoare), pentru controlul principiului și al execuției.

4. Păstrarea reactivilor și a materialelor

Pentru ca munca în laborator să se desfășoare în bune condiții, materialele și substanțele necesare efectuării lucrărilor trebuie bine păstrate.

a. *Păstrarea în depozit*

Cantitățile mari de substanțe inflamabile și sticlăria de rezervă (vase de laborator și tuburi de sticlă) se păstrează într-un depozit amenajat pentru toate laboratoarele din întreprindere sau pentru un grup de laboratoare. Pentru o bună păstrare a reactivilor este necesar ca încăperea să fie prevăzută cu rafturi.

Substanțele se grupează pe rafturi după cationi sau grupe funcționale, în ordine alfabetică. Fiecare raft va purta o etichetă pe care vor fi scrise grupele sau cationii respectivi. Manevrarea substanțelor în depozit se ușurează mult dacă există un catalog cu numele și cantitatea substanțelor aflate în fiecare raft.

Acizii concentrați se vor păstra într-un spațiu separat, departe de ceilalți reactivi.

Substanțele inflamabile vor fi depozitate într-o încăpere separată, conform normelor de securitate a muncii.

Sticlăria de rezervă se va păstra în ambalajul original în rafturi separate. Tuburile de sticlă, împărțite după diametre, se vor păstra în lăzi înalte, așezate vertical.

b. *Păstrarea în laborator*

Pentru lucrările curente este necesar ca în laborator să se depoziteze anumite cantități de reactivi sub formă de substanță pură sau preparați pentru diferite analize.

Reactivii preparați (soluții titrate, amestecuri etc.) se vor păstra pe rafturile de reactivi, mesele de lucru rămînînd libere.

Reactivii se vor păstra în sticle adecvate: de culoare închisă pentru substanțele care se descompun la lumină (soluții de iod, azotat de argint etc.), etanșe, cu dop de cauciuc pentru alcalii, parafinate în interior pentru soluții de acid fluorhidric etc.

Pe fiecare sticlă trebuie să existe o etichetă bine lipită, eventual protejată cu parafină sau cu o peliculă de material plastic. Pe etichete se scrie citeț denumirea reactivului, concentrația, factorul sau titrul, data preparării și numele preparatului.

Pentru a se găsi oricînd la îndemîna celor care lucrează în laborator, fiecare reactiv trebuie să aibă locul său bine precizat.

În afară de rafturile de reactivi, în laborator există dulapuri pentru depozitarea substanțelor care servesc la prepararea reactivilor curenți necesari pentru o perioadă mai lungă, precum și a unor cantități mici de alți reactivi, care pot fi necesari pentru verificări sau cercetări.

Aranjarea pe rafturi se face după grupe funcționale și cationi, în ordine alfabetică, cu etichete la raft și cu catalog pe ușa dulapului. Sticlele vor fi aranjate după mărime, cele mai mari în spate. Substanțele care vin în ambalaj de hîrtie (pungă, cutie) vor fi trecute în borcane perfect curate și etichetate imediat ce au fost aduse în laborator, deoarece ambalajul de hîrtie se distruge în atmosfera de laborator și substanța se impurifică și se risipește.

Substanțele cu toxicitate mare se păstrează într-un dulap special, încuiat, manevrarea lor făcîndu-se de către o singură persoană, special instruită.

Dizolvanții, ca și orice alte substanțe inflamabile, se vor aduce de la magazie numai în cantități strict necesare, păstrîndu-se separat de ceilalți reactivi, departe de foc.

Periodic se va face verificarea stării etichetelor de pe borcanele cu substanțe care se află în dulapuri, înlocuindu-se cele deteriorate sau dezlipite.

Pentru a asigura păstrarea purității substanțelor trebuie luate cîteva măsuri:

— substanțele solide se vor scoate din borcan numai cu ajutorul unei spatule curate. Dacă s-a scos o cantitate mai mare decît este necesar, plusul nu se mai pune înapoi în borcan;

— lichidele „pentru analiză" (sau soluțiile titrate) nu se vor scoate cu pipeta direct din sticlă, ci dintr-un pahar curat și uscat, în care se toarnă o cantitate corespunzătoare de lichid (ceea ce s-a scos în plus, se aruncă).

Unele substanțe, datorită volatilității, toxicității sau higroscopicității lor mari, se ambalează în fiole complet închise. Deschiderea acestor fiole se face numai în momentul în care se utilizează substanța (ca atare sau pentru prepararea unui reactiv), într-o nișă cu tiraj bun și deasupra unei chiuvete.

Fiola se răcește pentru a micșora volatilitatea substanței; apoi se taie capătul fiolei cu ajutorul unei pile triunghiulare și substanța se transvazează într-o sticlă dinainte pregătită și menținută la rece.

Dacă nu se utilizează toată substanța, restul se păstrează la rece, sticla fiind bine închisă. Dacă păstrarea este primejdioasă și nu se întrevede o ocazie apropiată de utilizare, se recomandă distrugerea substanței rămase (astfel se procedează pentru pentaclorură de stibiu, triclorură de fosfor etc.).

Sticlăria necesară lucrărilor curente de laborator este recomandabil să fie împărțită personalului din laborator sub formă de

truse, care să fie păstrate în dulapuri și de care să răspundă fiecare.

Piesele necesare unor instalații, care nu rămîn montate permanent, se vor păstra într-un dulap (de preferință cu sertare adînci).

Aparatele speciale (*p*H-metre, cuptoare, calorimetre etc.), vor fi montate pe mese și puse la punct imediat după intrarea lor în laborator. Piesele de rezervă vor fi păstrate în ambalaj original, într-un sertar la masa aparatului.

Aparatele și substanțele care nu-și găsesc justificarea un timp îndelungat în laboratorul respectiv vor fi predate la magazia centrală și propuse ministerului de resort, ca stoc supranormativ, pentru a fi redistribuite.

CAPITOLUL V

TEHNICA VIDULUI

În tehnica de laborator se întîlnesc numeroase operații pentru executarea cărora este necesar să se lucreze la presiuni mai joase decît presiunea atmosferică (în vid).

Dintre operațiile de acest fel, mai frecvent întîlnite în laboratoarele obișnuite de chimie sînt evaporarea în vid (în scopul concentrării unei soluții sau al uscării unui solid la temperatură joasă), distilarea, rarefierea gazelor într-un recipient, desorbția unui gaz etc.

Vidul se mai utilizează și ca mijloc de aspirație, pentru a ușura trecerea unui fluid printr-un mediu filtrant sau pentru a înlesni circulația fluidelor printr-o instalație.

După mărimea presiunii remanente, vidul se clasifică în vid mediu pînă la 10^{-2} mm Hg și vid înaintat, cînd presiunea coboară sub această valoare.

Operațiile obișnuite de laborator se execută în general în vid mediu.

1. Mijloace de obținere a vidului

Pentru obținerea vidului în laborator se utilizează pompe de vid, cu diferite principii de funcționare și diferite forme constructive, depinzînd de presiunea de la care încep să evacueze și de vidul maxim pe care-l pot realiza.

Astfel, o categorie de pompe pot lucra independent, începînd evacuarea direct de la presiunea atmosferică, pe cînd o altă categorie (pompele de difuziune) pot aspira numai din spațiul în care s-a realizat în prealabil un anumit vid (preliminar), cu ajutorul unei pompe independente.

Aparatele cele mai simple pentru obținerea vidului sînt trompele de apă, al căror element principal este un ajutaj prin

care trece cu viteză mare un jet de apă, antrenînd gazele din jur (fig. 60).

Trompele de apă funcționează fără vid preliminar și pot realiza, în funcție de construcție și de presiunea și temperatura apei, un vid pînă la 20 mm Hg.

Trompele de apă pot fi confecționate din sticlă, din metal sau din material plastic.

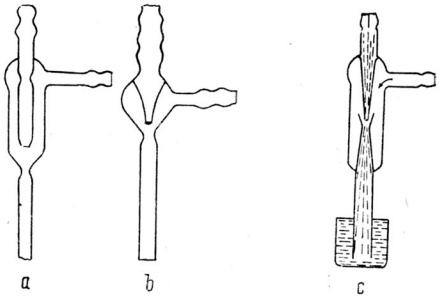


Fig. 60. Trompe de apă :
a, b – diverse tipuri de trompe ; *c* – funcționarea trompei de apă.

Montarea trompei la robinet se face prin intermediul unui tub de cauciuc pînzat, care se fixează cu o brățară de tablă sau cu o sîrmă moale (fig. 61), pentru a evita smulgerea trompei datorită presiunii apei.

Deoarece, datorită fluctuațiilor presiunii apei din conductă, există posibilitatea ca apa din trompă să fie aspirată în instalația în care se face vid, între trompă și instalație se montează un vas de siguranță gol (fig. 62).

Tot din categoria pompelor independente fac parte pompele rotative cu ulei. Elementul principal al acestor pompe este rotorul cu palete, montat excentric în corpul pompei (un cilindru metalic). Paletele sînt apăsate etanș (cu ajutorul unui arc) pe suprafața interioară a cilindrului (fig. 63). Prin rotire, gazul din V_1 aspirat prin conducta *6*, va fi transportat în V_2 comprimat în V_3 și eliminat prin conducta *7* prin intermediul unei supape.

Toate piesele în mișcare ale pompei se ung automat cu ulei (în acest scop, toate piesele rotative și chiar cilindrul sînt introduse într-o manta umplută cu ulei, fig. 64).

Vidul realizat cu ajutorul pompelor de ulei poate varia de la 0,01 mm Hg pînă la cîteva zeci de milimetri, în funcție de regimul de funcționare și de uzura pompei.

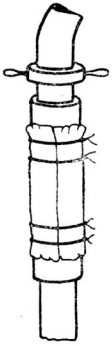


Fig. 61. Legarea trompei de apă la robinet.

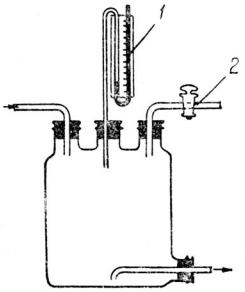


Fig. 62. Vas de siguranță :
1 — manometru ; *2* — robinet pentru reglarea vidului.

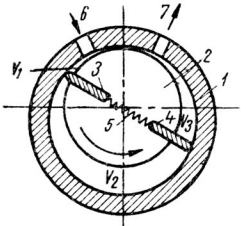


Fig. 63. Schema unei pompe de ulei :
1 — corpul pompei ; *2* — rotor ; *3, 4* — palete ; *5* — arc ; *6* — conductă aspiratoare ; *7* — conductă de evacuare.

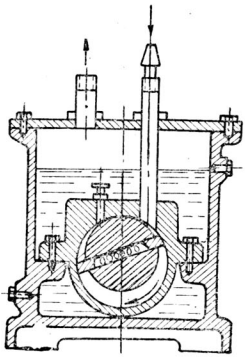


Fig. 64. Pompă de ulei cu palete la rotor.

Pentru menținerea pompei în stare bună trebuie să se acorde atenție deosebită întreținerii ei, calității uleiului utilizat, regimului de funcționare și protejării pompei față de acțiunea substanțelor corosive.

Pentru o bună funcționare și întreținere a pompei este necesar să se utilizeze un ulei special (de turbine, de compresor sau de vaselină), nu prea vîscos la temperatura obișnuită (pentru a nu îngreuna pornirea).

Înainte de a fi introdus în pompă, uleiul trebuie filtrat sub vid printr-o pîlnie cu vată, pentru îndepărtarea impurităților mecanice, și uscat prin încălzire sub vid, la 100 °C, timp de 2—3 ore (vaporii de apă distilă).

La prima pornire a pompei, uleiul poate fi aruncat prin tubul de evacuare. De aceea, la începerea operației se montează pe tubul de evacuare o bucată de cauciuc cu capătul liber introdus într-un balon mare în care se colectează uleiul aruncat eventual de pompă.

Dacă pompa s-a murdărit (au pătruns mercur sau substanțe pulverulente), se demontează și se spală piesele cu benzină sau cu benzen uscat, se usucă și se remontează, utilizîndu-se ulei proaspăt.

În timpul acestor operații, manipularea pieselor cu suprafețe șlefuite trebuie făcută cu foarte mare atenție, deoarece cele mai mici zgîrieturi și asperități pot scoate aparatul din funcțiune.

Toate aceste operații trebuie executate într-o atmosferă lipsită de praf; piesele se așază pe un suport moale și curat, iar curățirea lor se face numai cu dizolvant, cîrpe moi și bețișoare de lemn.

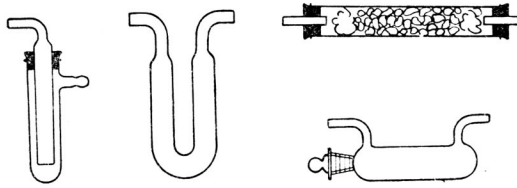


Fig. 65. Trape pentru protecția pompei de ulei.

La montarea pompei de vid în instalație trebuie să se prevină impurificarea uleiului cu vapori de apă sau cu alte substanțe volatile (în special în cazul distilării), precum și pătrunderea uleiului din pompă în instalație, la întreruperea normală sau accidentală a curentului.

În acest scop, în drumul gazelor se montează trape (fig. 65) bine răcite (agentul de răcire poate fi și aerul lichid) sau tuburi de absorbție umplute cu hidroxid de potasiu, clorură de calciu, cărbune activ etc., sub formă de granule.

Pătrunderea uleiului din pompă în instalație se poate evita montînd un robinet cu trei căi pe conducta de aspirație a pompei. Cu ajutorul acestui robinet, pompa poate fi izolată de restul instalației și pusă în legătură cu atmosfera.

Dintre pompele care pot realiza un vid înaintat pornind de la un anumit vid preliminar, fac parte pompele de difuziune cu curent de vapori. Schema de principiu a unei astfel de pompe este dată în fig. 66.

Mercurul sau un alt lichid, care servește drept fluid motor, se aduce la fierbere, vaporii fiind trimiși cu viteză mare (prin intermediul ajutajelor) în spațiul de aspirație. Gazul de evacuat difuzează în vaporii fluidului motor și este antrenat în condensator, unde vaporii de lichid motor se condensează și se întorc în bazinul de evaporare, iar gazul separat este aspirat de pompa auxiliară cu ajutorul căreia se realizează vidul preliminar.

Se cunosc diferite tipuri de pompe pentru obținerea vidului înaintat, însă descrierea lor depășește cadrul lucrării de față.

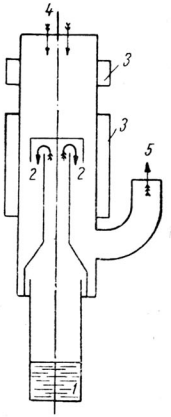


Fig. 66. Schema unei pompe metalice de difuziune:
1 – fluid motor; *2* – ajutaje; *3* – manta de răcire; *4* – legătura la aparatură; *5* – legătura la vidul preliminar.

2. Măsurarea vidului

Aparatele pentru măsurarea vidului sînt numeroase, bazate pe principii și forme constructive diferite, corespunzător cu intervalul de presiuni în care se face citirea, cu precizia necesară și cu caracterul lucrărilor respective.

Pentru măsurarea vidului între 760 și 1 mm Hg se utilizează curent manometrele cu mercur în formă de U. La presiuni remanente mai înalte decît 100—200 mm Hg se folosește manometrul diferențial cu mercur, format dintr-un tub în formă de U, mai înalt decît 760 mm, cu ambele capete deschise. La presiuni mai joase (între 100—200 mm și 1 mm Hg) se utilizează vacuummetre

scurte în formă de U, cu un capăt închis și cu ramurile foarte apropiate (fig. 67). Pentru a înlătura erorile datorite forțelor capilare, diametrul tubului trebuie să fie de minimum 12 mm. Manometrul trebuie să fie astfel umplut, încît, la presiunea normală, în brațul închis să nu existe nici o bulă de gaz (chiar dacă observarea se face cu lupa). Pentru a micșora viteza de mișcare a mercurului în manometru, pentru a evita antrenarea bulelor de gaz din ramura deschisă în cea închisă și a ușura umplerea, la curbura tubului se face o îngroșare. Este recomandabil să se facă o îngroșare asemănătoare și la partea superioară a brațului închis (fig. 68), deoarece se ușurează mult efectuarea operației de umplere, protejîndu-se în același timp capătul închis de izbituri puternice, cînd din neatenție se introduce brusc aer în manometru.

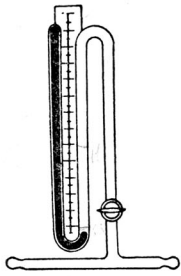


Fig. 67. Vacuummetru.

Fig. 68. Vacuumetru cu brațul închis gîtuit.

Umplerea vacuummetrului cu mercur se poate face în felul următor: Prin intermediul unui tub de cauciuc se unește manometrul cu un rezervor de sticlă care conține mercur și care este legat la o pompă de vid cu ulei (fig. 69).

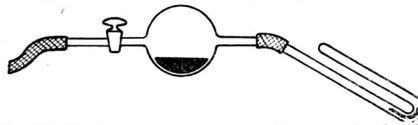


Fig. 69. Umplerea cu mercur a unui manometru închis.

Se face vid, se scurge o parte din mercur în tubul manometrului și, încălzind cu atenție tubul la exterior, se aduce mercurul la fierbere, îndepărtînd astfel bulele de aer și de apă. Se mai adaugă mercur (încălzit în prealabil în rezervor) și se repetă fierberea. După ce brațul închis a fost umplut, se întoarce manometrul în poziție normală și se umple și brațul deschis al manometrului (cu 10—20 mm deasupra cotului), fără a se mai fierbe mercurul.

Pentru măsurarea presiunilor remanente sub 1 mm (pînă la 10^{-4}—10^{-5} mm Hg) se utilizează frecvent manometrele de

compresiune, numite manometre Mac-Leod. Măsurarea presiunii cu acest manometru constă în comprimarea unui volum determinat de gaz rarefiat, într-un tub capilar etalonat; cunoscînd gradul de comprimare, se determină volumul gazului în stare comprimată și se poate afla presiunea lui înainte de comprimare. Manometrul Mac-Leod nu poate fi utilizat pentru măsurarea presiunii vaporilor ușor condensabili și (ca și celelalte manometre cu mercur) nu poate fi folosit în cazul unor gaze sau al unor vapori care reacționează cu mercurul. De asemenea, nu poate fi utilizat cînd este necesar să se facă mai mult decît două citiri ale vidului pe minut.

Înainte de umplerea manometrului, acesta trebuie spălat bine, succesiv cu hidroxid alcalin, apă, acid azotic concentrat fierbinte și apă distilată. Uscarea se face ținînd întreaga piesă în etuvă timp de 5—10 ore.

Mercurul trebuie să fie complet lipsit de umiditate și de impurități mecanice. În acest scop, el se filtrează printr-un filtru de sticlă sau printr-o hîrtie de scris prevăzută cu un număr mare de orificii făcute cu un ac subțire. Se spală agitîndu-l energic într-un flacon cu soluție 5% de hidroxid de sodiu, pentru îndepărtarea grăsimilor, apoi cu apă, alcool și, de mai multe ori, cu apă distilată. Resturile de apă se îndepărtează cu bucățele de hîrtie de filtru și, la sfîrșit, mercurul se supune distilării.

Ca formă constructivă se cunosc diferite tipuri de manometre de compresiune, dintre acestea cele mai comode fiind vacuummetrele rotitoare (fig. 70 și fig. 71).

Manometrul din fig. 70 se rotește în jurul tubului de legătură *1*, fixat de instalație printr-un șlif prevăzut cu corniță și cu arcuri de strîngere. Acest tip de manometre, în poziția *c* funcționează ca un vacuummetru simplu cu mercur, cu intervalul de măsurare 2—50 mm Hg, iar în poziția *d*, ca manometru de comprimare pentru intervalul 0,01—4 mm Hg.

Manometrul din fig. 71 se rotește în jurul tubului de legătură *2*, fixat la instalație printr-un tub de cauciuc de vid. Acest aparat este montat pe un disc de lemn cu care se rotește solidar.

Manometrele de compresiune rotitoare se etalonează prin comparație cu alte manometre conectate în paralel.

Folosirea manometrelor de tip Mac-Leod trebuie făcută astfel, încît să se evite pătrunderea mercurului în pompă sau în instalație (ridicarea rezervorului cu mercur se face cu atenție). Trebuie să se evite, de asemenea, pătrunderea bruscă a mercurului în capilar, deoarece lovitura poate produce spargerea manometrului.

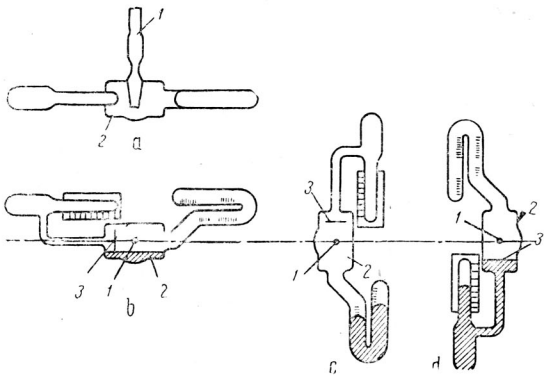


Fig. 70. Manometru de compresiune rotitor :

a – vedere de sus ; *b*, *c*, *d* – vederi frontale ; *a*, *b* – poziția de evacuare ; *c* – poziția de măsurare pentru intervalul 2–50 mm Hg ; *d* – poziția de măsurare pentru intervalul 0,01–4 mm Hg ; *1* – tub de legătură (cu șlif) la aparatură (perpendicular pe planul figurilor *b*, *c* și *d*) ; *2* – rezervor de mercur ; *3* – reper pentru fixarea exactă a nivelului mercurului.

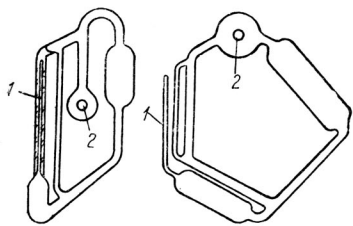


Fig. 71. Manometru de compresiune rotitor :

1 – tub capilar închis ; *2* – tub de legătură spre aparat (perpendicular pe planul figurii).

3. **Menținerea constantă a vidului**

Pentru o serie de operații care se execută în vid, acesta trebuie să fie menținut constant. Reglarea vidului se poate face cu ajutorul unor aparate numite *manostate*. Se cunosc numeroase tipuri de manostate, bazate, în majoritatea cazurilor, pe principiul manometrelor. După modul în care acționează se pot deosebi trei categorii de manostate: Din prima categorie fac parte manostatele care acționează asupra motorului pompei, conectîndu-l și deconectîndu-l; din a doua, cele care acționează asupra unei supape care introduce aer în sistem, iar din a treia, cele care acționează asupra secțiunii conductei de legătură dintre pompă și aparatură.

Fig. 72. Manostat simplu.

Un manostat simplu din prima categorie este reprezentat în fig. 72. În principiu acesta este un manometru cu mercur prevăzut cu două contacte: unul cufundat permanent în mercur și altul mobil, fixat în brațul deschis al manometrului.

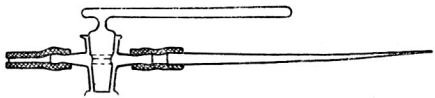


Fig. 73. Robinet cu tub capilar pentru reglarea presiunii.

La creșterea vidului, nivelul mercurului din brațul deschis se apropie de capătul conductorului mobil, închide circuitul și, prin intermediul unui releu, se deconectează motorul pompei. La creșterea presiunii în sistem, dispozitivul acționează invers, conectînd motorul pompei.

Pentru reglarea vidului prin pătrunderea aerului în sistem pot fi utilizate dispozitivele simple din fig. 73 și 74.

Dispozitivul din fig. 73 este un robinet cu tub capilar. Pe cepul robinetului se fac cu pila tăieturi care încep de la orificiu și se pierd treptat. Prin poziția robinetului și lungimea tubului capilar se poate regla viteza de admisie a aerului în sistem.

Dispozitivul din fig. 74 este de fapt o simplă închidere hidraulică. Presiunea în sistem se menține la valoarea dorită prin așezarea tubului capilar la o anumită înălțime, stabilită cu ajutorul unui vacuummetru.

Micșorarea vidului prin introducerea unei rezistențe hidraulice între pompă și instalație se realizează cu ajutorul manostatului din fig. 75.

În dispozitivul din fig. 75, pompa poate aspira gazul din instalație direct prin robinetul *4* sau barbotîndu-l prin coloana

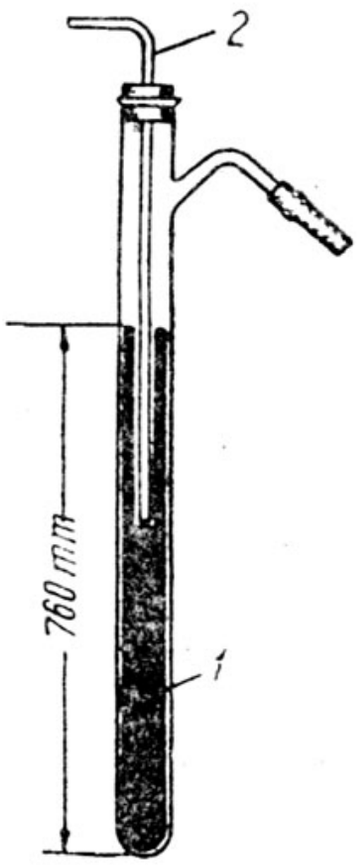


Fig. 74. Regulator de presiune cu mercur :

1 — tub cu mercur ; *2* — tub capilar.

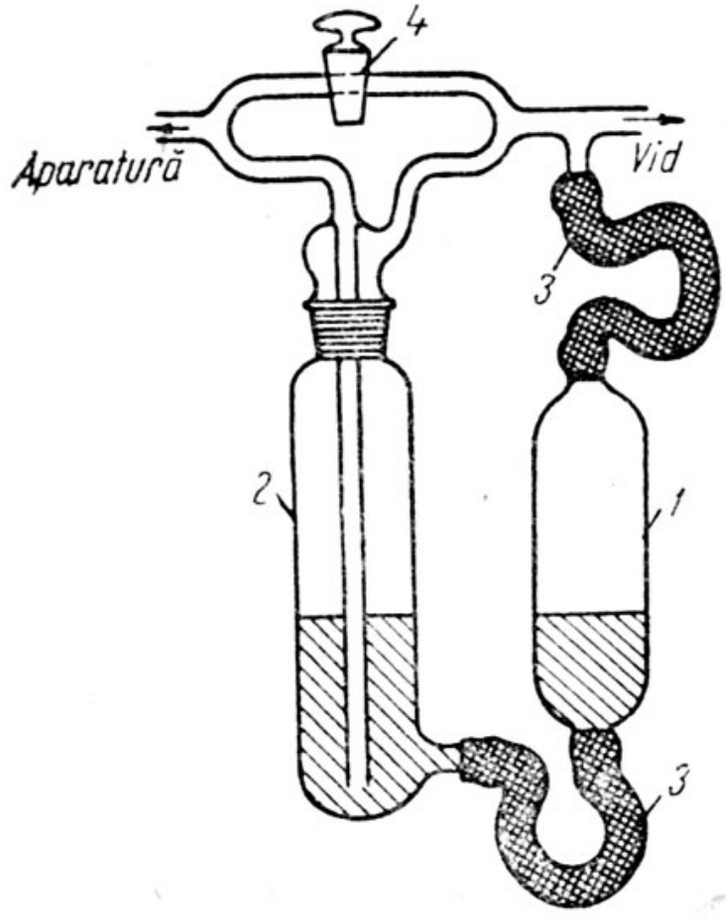


Fig. 75. Manostat bazat pe presiunea hidrostatică a lichidelor :

1 — vas de egalizare ; *2* — cameră manostatică propriu-zisă ; *3* — tub de cauciuc ; *4* — robinet.

de lichid din vasul *2*. Deschiderea robinetului *4* rămînînd constantă, se poate obține o reglare fină a vidului variind înălțimea lichidului din vasul *2*, cu ajutorul vasului de egalizare *1*.

CAPITOLUL VI

OPERAȚII DE LABORATOR EXECUTATE LA PRESIUNE

În tehnica de laborator se lucrează la presiune mai înaltă decît cea atmosferică, în cazul unor reacții care trebuie să decurgă în faza lichidă la temperatură înaltă (care depășește temperatura de fierbere a componenților la presiunea ordinară), sau pentru a ușura absorbția unui gaz. Se utilizează, de asemenea, presiunea, în cazul reacțiilor care decurg cu contracție de volum.

În cazul executării unor operații de acest fel, în laboratoarele obișnuite se lucrează la presiuni medii, care nu depășesc 400—500 at.

Confecționarea și folosirea aparaturii de reacție la presiune presupun utilizarea unor materiale și a unor forme de construcție adecvate. Se ține astfel seamă că aparatele sferice sau cilindrice cu fund și capac boltit rezistă mai bine la presiune decît cele care au alte forme geometrice. Se ia în considerație, de asemenea, faptul că, la aceeași presiune și grosime a pereților, aparatele cu diametre mici rezistă mai bine. Pentru construcție se utilizează tablă de oțel groasă, calculată să reziste la presiunea de lucru, sau, în cazul unor aparate simple, recipiente de sticlă cu pereți foarte groși.

Pentru a evita pericolul de explozie în timpul lucrului, datorită unor defecțiuni de construcție sau de structură a materialului, aparatele de presiune se supun în prealabil unei probe hidraulice. Pentru verificare se introduce apă în aparatul respectiv și, cu ajutorul unei pompe, se ridică presiunea, treptat, pînă la o valoare de aproximativ două ori mai mare decît presiunea de lucru.

În laborator, presiunea în aparatul de reacție se creează printr-unul din următoarele mijloace:

— se introduce în aparat gaz sub presiune cu ajutorul unui compresor sau al unei butelii, în care gazul se află la presiune înaltă;

— prin încălzirea lichidelor volatile ;

— cu ajutorul unei pompe cu plunger.

Pentru măsurarea presiunii se utilizează manometre de diferite tipuri. La alegerea manometrului necesar într-o anumită instalație, se ține seamă de presiunea maximă la care poate lucra manometrul (de obicei indicată vizibil pe manometru printr-o linie roșie) și de concordanța dintre materialul din care este confecționat manometrul și proprietățile corosive ale reactanților sau ale produselor de reacție (de exemplu, nu se folosește alamă la amoniac sau materiale cu staniu la mediile cu clor).

Deoarece, în majoritatea cazurilor, mediile de reacție sînt corosive într-o măsură mai mică sau mai mare, în tubul de legătură confecționat sub formă de buclă se introduce un lichid (de exemplu, ulei), care transmite presiunea, dar protejază manometrul împotriva agenților corosivi.

La executarea operațiilor sub presiune, în aparate alcătuite din mai multe piese legate între ele, o mare importanță prezintă operația de etanșare a aparatului respectiv.

Etanșarea se realizează, fie cu garnituri strînse cu ajutorul flanșelor, presgarniturilor sau al piuliților olandeze, fie cu ajutorul suprafețelor metalice perfect șlefuite (șlifuri metalice).

Pentru confecționarea garniturilor de etanșare se utilizează diferite materiale, în funcție de temperatura și de presiunea de lucru, precum și de proprietățile corosive ale mediului de reacție.

Astfel, se utilizează garnituri de azbest sau de celuloză special tratate (de exemplu de klingherit), cauciuc, plumb, cupru etc. Utilizarea garniturilor de plumb este limitată de temperatura sa de topire care, la presiunea atmosferică, este 237 °C. La presiuni de ordinul a 200 at, plumbul curge (este împins prin orificii chiar și la temperatura ordinară).

Pentru o cît mai bună etanșare, garniturile confecționate din klingherit se ung la montare cu un amestec de miniu și firnis.

Dacă etanșarea se face cu șnur de azbest ca în cazul presgarniturilor, acesta se unge cu ulei grafitat.

1. **Aparatura utilizată**

Aparatele cele mai utilizate în laborator pentru efectuarea unor operații la presiune sînt autoclavele. Acestea au, în general, forma din fig. 76 și se compun din vasul de reacție propriu-zis

prevăzut cu un sistem de încălzire și o serie de armături: capac, șuruburi, piese și garnituri de etanșare, ventile, manometre, dispozitive de agitare și, uneori, țevi de admisie și refrigerent cu reflux.

Autoclavele se confecționează din oțel de calitate superioară, cu rezistența mecanică mare, eventual rezistent la coroziune.

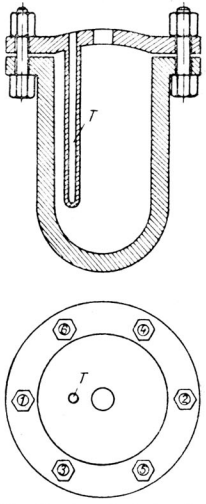


Fig. 76. Autoclavă (secțiune și vedere de sus):
T – locaș pentru termometru.

2. Efectuarea operațiilor în autoclave

La începutul unei serii de lucrări este necesar să se verifice etanșeitatea autoclavei. În acest scop se introduce în autoclavă o cantitate corespunzătoare de bioxid de carbon solid și se observă presiunea la manometru; dacă nu scade, autoclava este etanșă. Locurile unor eventuale neetanșeități se detectează ungînd îmbinările cu săpun, sau prin scufundarea autoclavei într-un vas cu apă (dacă dimensiunile permit).

Dacă autoclava este etanșă se introduc substanțele astfel, încît să se umple numai jumătate, sau cel mult 2/3 din volumul autoclavei și se montează capacul. La autoclavele cu capacul fixat cu șuruburi se ține seamă de notațiile de pe flanșa superioară și de pe cea inferioară, montînd capacul astfel încît semnele sau cifrele identice să se găsească unele sub altele (se elimină astfel neetanșeitățile datorite unei eventuale inexactități de fabricație).

Pentru a asigura o presare uniformă, strîngerea piuliților se face în cruce, în ordinea indicată cu cifre în fig. 76, de mai multe ori, din ce în ce mai puternic.

Dacă este necesar să se introducă gaze, se montează o țeavă de presiune între ventilul autoclavei și recipientul de gaze, se introduce cantitatea necesară de gaze și se închid ventilele.

După așezarea autoclavei pe suport și montarea dispozitivului de agitare, se trece la încălzire, urmărind temperatura cu ajutorul termometrului introdus în locașul *T*.

Cînd se termină reacția, se lasă autoclava să se răcească, se evacuează gazul prin ventil, și, cînd manometrul nu mai indică

suprapresiune, se poate deschide autoclava. Dacă ventilul se înfundă și suprapresiunea nu scade, se slăbesc puțin șuruburile capacului pentru a permite evacuarea gazelor prin neetanșeitatea astfel creată. Atunci cînd capacul autoclavei nu se desprinde nici după desfacerea tuturor șuruburilor, ceea ce se întîmplă în special în cazul etanșării cu șlif metalic, se introduce o pană metalică între flanșă și capacul autoclavei. Conținutul autoclavei se scoate prin răsturnarea acesteia sau prin aspirarea cu ajutorul unei trompe de apă.

Executarea lucrărilor cu autoclave presupune respectarea unei serii de măsuri de protecție:

1. Autoclavele (ca și toate aparatele de presiune) trebuie să fie verificate periodic de organele serviciului de metrologie, iar în timpul lucrului este interzis să se depășească presiunea maximă pentru care a fost autorizată utilizarea.

2. În nici un caz nu se va lucra fără manometru, sau cînd acesta este defect ori are sigiliul rupt. Chiar dacă nu prezintă defecțiuni aparente, manometrul va fi verificat periodic de serviciul de metrologie.

3. În cazul cînd în autoclavă este posibilă introducerea sau degajarea de amoniac, amine și mai ales acetilenă, autoclava și manometrul nu trebuie să aibă piese de cupru sau de alamă, deoarece acestea se corodează, iar în cazul acetilenei, dau combinații explozive.

4. Nu este permisă înșurubarea buloanelor la autoclava încălzită.

5. În timpul lucrului, autoclava trebuie să se găsească într-o cameră separată, izolată, în care nu se află butelii cu gaze comprimate.

6. În tot timpul lucrului, autoclava trebuie să fie supravegheată, notîndu-se cu regularitate indicațiile termometrului (termocuplul) și manometrului.

7. Deschiderea autoclavei se poate face numai după răcirea completă și egalizarea presiunii cu cea atmosferică.

CAPITOLUL VII

ÎNCĂLZIREA ȘI RĂCIREA ÎN LABORATOR

A. ÎNCĂLZIREA ÎN LABORATOR

1. Încălzirea directă

Sursele de căldură folosite în laborator sînt gazele combustibile, aburul și energia electrică.

Încălzirea cu gaze combustibile prezintă avantajul că transmisia căldurii se face rapid, putîndu-se încălzi astfel repede cantități mari de substanță, la temperaturi relativ înalte. Dezavantajele mai importante constau în faptul că încălzirea cu gaze trebuie supravegheată îndeaproape pentru a evita accidentele, iar reglarea fină a temperaturii se face destul de greu.

Gazele combustibile folosite curent în laborator sînt gazul metan sau gazele lichefiate în butelii (butanul și propanul).

Temperatura flăcării depinde de compoziția gazului și de condițiile de ardere. Astfel, flacăra luminoasă care se formează prin arderea gazului în aer are o temperatură relativ joasă. Folosind arzătoare la care cantitatea necesară de aer este aspirată concomitent cu arderea (becuri Bunsen, Teclu, Meker), temperatura crește. Dacă se folosesc suflătoare care permit introducerea aerului sub presiune, se obțin temperaturi și mai înalte.

Încălzirea electrică are o aplicație largă în laboratoarele moderne. Cea mai simplă și, totodată, cea mai folosită formă de încălzire electrică este încălzirea cu rezistență.

O rezistență electrică constă dintr-un fir metalic, de obicei spiralat, prin care trece curent electric. Cu cît curentul care trece prin spirală este mai mare, cu atît încălzirea este mai puternică.

Încălzirea directă cu rezistență electrică se poate folosi în medii rele conducătoare de electricitate: gaze, lichide organice, apă pură.

Rezistențele electrice sînt folosite curent pentru încălzire exterioară. În unele cazuri, ele se pot aplica direct pe corpul care trebuie încălzit și se izolează de mediul exterior cu azbest, vată de sticlă etc., pentru a evita pierderile de căldură. Rezistențele care se aplică pe corpuri metalice trebuie izolate în prealabil (cu foi de azbest sau cu mărgele ceramice). Izolarea se face pentru a evita scurgerea curentului electric direct prin obiectul metalic. Izolarea cu azbest trebuie făcută uneori și în cazul aplicării rezistenței pe obiectele de sticlă, cu scopul de a evita spargerea sticlei.

Ca sursă de încălzire electrică, în laborator se folosesc curent becuri cu radiații infraroșii. Acestea, pe lîngă eficacitate de încălzire sporită, prezintă și o mare siguranță în lucru.

O altă metodă de încălzire electrică, mai puțin frecventă în laborator, se bazează pe pierderile dielectrice care apar atunci cînd substanța solidă care trebuie încălzită se așază într-un cîmp electric de înaltă frecvență. Această metodă se indică, în special, pentru uscarea straturilor groase de substanță.

Încălzirea electrică folosește ca sursă de încălzire curentul electric. Pentru o tensiune de alimentare dată, cu cît curentul este mai mare, cu atît și cantitatea de căldură degajată este mai mare.

Intensitatea curentului care trece prin rezistența electrică poate fi calculată cu ajutorul legii lui Ohm:

$$I = \frac{E}{R},$$

în care:

I este intensitatea curentului, în A;
E — tensiunea curentului, în V;
R — rezistența care se opune trecerii curentului, în Ω.

Rezistența R depinde de natura materialului, de grosimea și lungimea firului. Cu cît firul este mai subțire și mai lung, cu atît rezistența este mai mare și deci curentul care trece prin fir este mai mic.

Puterea sursei electrice de încălzire, W este produsul dintre tensiunea E și intensitatea curentului I:

$$E[\text{volți}] \times I[\text{amperi}] = W[\text{wați}].$$

Tensiunea sursei de curent E se măsoară cu voltmetrul, iar curentul care trece prin rezistență, cu ampermetrul. Voltmetrul se montează în paralel, iar ampermetrul, în serie, ca în fig. 77.

Alegerea rezistenței de încălzire. Dispozitivele electrice de încălzire folosite mai mult în laborator sînt: reșourile electrice, etuvele electrice și cuptoarele electrice.

Reșoul electrice este o rezistență electrică spiralată, îngropată în șanțurile unei plăci ceramice; se folosește, de obicei, pentru încălzirea la temperaturi relativ joase, pînă la 200 °C.

Etuva electrică este o rezistență aplicată pe un spațiu tubular cu diametrul de aproximativ 400 mm. Pentru a evita pierderile de căldură în exterior, rezistența se izolează de mediul exterior cu materiale termoizolante. Etuva se folosește pentru încălzirea diferitelor substanțe la temperaturi pînă la 250 °C.

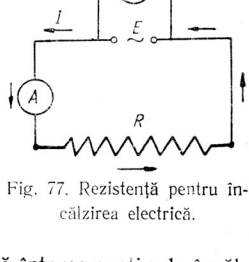


Fig. 77. Rezistență pentru încălzirea electrică.

Cuptoarele electrice sînt, de asemenea, rezistențe electrice care, spre deosebire de etuve, sînt înfășurate pe mase ceramice cu dimensiuni mult mai mici și cu o izolație mult mai groasă, pentru a permite atingerea unor temperaturi mai înalte — pînă la 1000 °C și mai mult, în funcție de rezistența folosită.

Temperatura care poate fi realizată într-un spațiu de încălzire (etuvă sau cuptor) depinde de următorii factori: 1) puterea rezistenței electrice; 2) diametrul tubului (spațiului) de încălzire; 3) izolarea rezistenței de mediul exterior; 4) temperatura maximă admisibilă la care poate fi încălzită rezistența.

Cu cît puterea și temperatura de topire a rezistenței electrice sînt mai mari, iar diametrul tubului de încălzire este mai mic, cu atît se poate obține o temperatură mai înaltă.

Exemplu. Să se construiască un cuptor tubular cu diametrul de 40 mm și lungimea de 600 mm, care să funcționeze la temperatura maximă de 800°C.

Se alege materialul cel mai ușor accesibil, în cazul dat rezistența de crom-nichel, care admite temperatura maximă de încălzire de 1000 °C (rezistențele de tantal și de platină admit temperatura de circa 1300 °C, însă sînt mai greu accesibile).

Cu ajutorul tabelei 1 se stabilește puterea necesară, în wați, pentru realizarea temperaturii de 800 °C. În cazul considerat, puterea este de 1200 W.

Cunoscînd puterea W a cuptorului și tensiunea E a rețelei de alimentare, se obține curentul care trece prin rezistența electrică.

$$I = \frac{W}{E} = \frac{1200\ [\text{W}]}{220\ [\text{V}]} = 5{,}5\ \text{A}.$$

Cu ajutorul tabelei 2 se stabilește diametrul minim al rezistenței de crom-nichel, care admite 5,5 A. În cazul considerat,

Tabela 1

Puterea cuptoarelor tubulare cu înfășurare de sîrmă de crom-nichel

Dimensiunile interioare ale tubului, mm		Temperatura maximă °C	Puterea necesară pentru diverse temperaturi, W				
Diametrul	Lungimea		800 °C	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C
20	220	900	350	500	750	—	—
20	250	900	400	550	750	—	—
20	450	950	550	750	1000	1200	—
20	600	1000	750	900	1100	1300	1600
30	200	850	550	700	—	—	—
30	300	900	700	1000	1200	—	—
30	400	950	800	1100	1300	1600	—
30	600	1000	1000	1300	1600	2000	2400
40	300	850	1000	1300	—	—	—
40	600	900	1200	1500	1800	2200	—
50	300	850	1200	1400	—	—	—
50	300	950	1400	1600	1900	2400	—
65	300	850	1400	—	—	—	—
65	600	850	1500	2000	—	—	—
65	800	900	2000	2800	3600	—	—
65	1000	950	2200	2800	3600	4000	—
80	600	850	2600	3500	—	—	—

diametrul minim este de 0,6 mm. Se alege, pentru siguranță, diametrul imediat superior, adică 0,8 mm, care admite 8,2 A.

Lungimea rezistenței se obține cu ajutorul tabelei 3. Astfel, pentru diametrul de 0,8 mm și temperatura de 800 °C, rezultă din tabelă diferența de potențial egală cu 16,6 V/m (adică 16,6 V aplicați pe un metru de rezistență). Deoarece tensiunea de alimentare este de 220 V, rezultă :

$$\text{Lungimea rezistenței } L = \frac{220\,[\text{V}]}{16{,}6\,[\text{V/m}]} = 13{,}2 \text{ m.}$$

Observații. Înainte de a tăia cei 13,2 m de rezistență se face o verificare practică : se conectează 13,2 m de rezistență netăiată la rețeaua de 220 V, cu ajutorul unui cordon cu stecker. Rezistența trebuie să devină, la întuneric, de un roșu închis. Dacă nu se observă la întuneric culoarea roșie, rezistența mai trebuie scurtată. Dacă, dimpotrivă, se roșește prea mult, ea trebuie lungită în mod corespunzător.

Tabela 2

Intensitatea admisibilă de curent pentru sîrmă de crom-nichel

Diametrul sîrmei, mm	Intensitatea admisibilă de curent, A	Diametrul sîrmei, mm	Intensitatea admisibilă de curent, A
0,1	0,7	1,0	11,0
0,15	1,0	1,2	14,0
0,2	1,3	1,4	17,0
0,3	2,0	1,5	18,5
0,4	3,0	1,6	20,0
0,5	4,2	1,8	23,0
0,6	5,5	2,0	25,5
0,8	8,2	2,2	28,0

În cazul în care rezistența este destinată pentru confecționarea unui reșou, lungimea trebuie aleasă astfel, încît culoarea să devină de un roșu intens chiar la lumina zilei.

Încălzirea cu abur (vapori de apă) prezintă avantajul siguranței în lucru. Astfel, cu excepția sulfurii de carbon, compușii organici nu se aprind în contact cu conductele de abur fierbinți. De asemenea, transmisia căldurii se face relativ bine, mai ales cînd se folosește încălzirea directă.

Încălzirea cu abur este limitată la temperaturi relativ joase. Creșterea temperaturii aburului saturat este condiționată de creșterea presiunii. Astfel, vaporii de apă saturați au temperatura de 120°C la presiunea de 2 ata, și de 180°C, la presiunea de 10 ata etc.

În lipsa unei rețele, în laborator aburul se produce în generatoare de abur. Acestea sînt baloane de sticlă (sau, mai bine, de cupru sau de alt metal).

Aburul astfel produs este un abur saturat. El se folosește în special pentru antrenarea cu vapori de apă și, mai rar, pentru încălzirea directă. Pentru încălzirea indirectă a lichidelor cu abur se folosesc serpentine de cupru, de aluminiu, oțel și, uneori, de sticlă. Pentru încălzire se folosește și abur supraîncălzit, în special la antrenarea substanțelor greu volatile (de exemplu glicoli, glicerină etc.). Aburul se supraîncălzește în supraîncălzitoare de abur care au forma unor serpentine metalice, de obicei de cupru, încălzite cu gaze.

Tabela 3

Variația temperaturii în interiorul unui tub de porțelan înfășurat cu sîrmă de crom-nichel, în funcție de intensitatea curentului

Diametrul sîrmei, mm	200 °C		400 °C		600 °C		700 °C		800 °C		900 °C		1000 °C	
	A	V/m	*A*	V/m	*A*	V/m	*A*	V/m	*A*	V/m	*A*	V/m	*A*	V/m
1,0	2,76	4,2	4,8	7,5	6,9	11,0	8,1	13,0	9,25	15	10,4	18,8	11,45	19,5
0,8	1,9	4,5	3,5	8,2	4,9	12,0	5,85	14,6	6,6	16,6	7,42	19,9	8,38	21
0,6	1,22	5,14	2,35	9,1	3,22	14,2	3,8	16,9	4,35	19,6	4,82	21,8	5,65	26
0,5	0,92	5,4	1,75	10,2	2,5	15,8	2,9	18,7	3,35	21,5	3,7	24	4,3	28
0,4	0,68	6,4	1,25	12,0	1,8	17,7	2,1	20,9	2,45	24,7	2,7	27,5	3,12	31,5
0,3	0,40	7,8	0,81	14,5	1,12	19,0	1,45	26	1,65	30,6	1,8	33,5	2,05	37
0,2	0,3	11,5	0,51	19,6	0,71	28,0	0,88	35,2	1,0	40,4	1,12	44,5	1,31	51
0,15	0,22	14,8	0,37	25,0	0,55	38,6	0,65	46	0,75	53,8	0,86	62	0,98	72
0,1	0,14	21,3	0,24	57,0	0,40	63	0,44	71	0,54	88	0,65	103	0,72	119

2. Încălzirea indirectă

Încălzirea directă cu flacără, sau electrică, nu prezintă destulă siguranță. De aceea, în majoritatea cazurilor, se folosește încălzirea indirectă. Aceasta se realizează prin intermediul unor substanțe conținute în vase metalice numite *băi de încălzire*. După natura substanței conținute în baia de încălzire, se deosebesc: băi de aer, băi de lichid (de apă, de ulei, de glicerină etc.), băi de săruri topite, de metale topite, de nisip etc. În cele ce urmează vor fi descrise cîteva dintre ele.

Baia de apă. Această baie este indicată pentru încălzirea substanțelor pînă la 100 °C (temperatura de fierbere a apei). Apa din baie se încălzește electric, cu gaz sau cu abur. Băile se confecționează de obicei din cupru sau din alamă, fiind închise la partea superioară cu inele de tablă concentrice. De obicei, băile sînt prevăzute cu un dispozitiv de reglare a nivelului apei (fig. 78), bazat pe principiul vaselor comunicante.

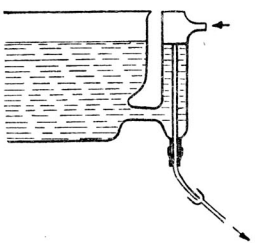


Fig. 78. Dispozitiv de reglare a nivelului apei în băi.

Băi de ulei și parafină. Băile de ulei pot fi folosite pînă la temperaturi de 250 °C, iar cele de parafină, pînă la 150—250 °C. Băile se încălzesc cu gaz sau electric. Se recomandă să se folosească uleiul de lagăre și uleiul de cilindru. Mai puțin indicat este uleiul de vaselină, care fumegă la circa 200 °C. Alte lichide indicate pentru băi sînt amestecul eutectic de difenil-eter și difenil (așa-numitul Dowterm A) și uleiurile de silicon, care sînt necorosive, incolore, inodore, termostabile, nehigroscopice și foarte puțin toxice. De asemenea, se pot folosi etilen-glicolul (de la —10 °C la +180 °C), care este solubil în apă și necorosiv, trietilen-glicolul (între 0 și 250 °C), tetracresil-silicatul (între 20 și 400 °C) etc.

Băi de săruri topite. Acestea se folosesc pentru încălzirea la temperaturi peste 300 °C. Cel mai frecvent se folosește amestecul echimolecular de azotat de sodiu și azotat de potasiu, avînd punctul de topire 219 °C. Se folosește pentru temperaturi între 230 și 500 °C. Amestecul de 40% azotit de sodiu, 7% azotat de sodiu și 53% azotat de potasiu, avînd punctul de topire 142 °C, se folosește între 150 și 500 °C, însă prezintă dezavantajul că, la temperaturi mai înalte, se oxidează treptat.

Băi de nisip. Se folosește nisip fin, care nu zgîrie sticla. Baia se încălzește cu flacără sau electric. Temperatura băii de nisip este de obicei neuniformă.

În locul nisipului se poate folosi, cu rezultate bune, pilitura de fier, care conduce bine căldura și nu zgîrie sticla.

3. Termostatarea

Încălzirea substanțelor în laborator trebuie efectuată de foarte multe ori la temperatură constantă. În acest scop se folosesc dispozitive numite *termostate*.

Termostatele se confecționează, de obicei, în fabrică, de diferite forme constructive, în funcție de destinație. Orice experimentator poate să construiască un termostat de laborator care să funcționeze satisfăcător. În acest scop pot fi folosite, de multe ori, băile de aer, de apă, de nisip, de ulei etc., la care se adaptează un dispozitiv de termostatare. Dispozitivul de termostatare poate fi folosit atît în cazul încălzirii cu flacără cît și în cazul încălzirii electrice.

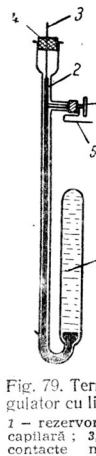


Fig. 79. Termoregulator cu lichid : *1* – rezervor ; *2* – capilară ; *3, 5* – contacte metalice ; *4* – dop de cauciuc ; *6* – șurub metalic.

Dispozitivele de termostatare folosite în laborator se compun din : termoregulator și releu.

Termoregulatorul este un dispozitiv simplu, care permite menținerea temperaturii la valoarea fixată. Cele mai simple sînt termoregulatoarele cu lichid. Acestea pot fi construite în laborator. Un astfel de termoregulator este reprezentat în fig. 79. Lichidul din rezervorul *1* (de exemplu toluen), dilatîndu-se, ridică mercurul în tubul capilar *2*. Contactul electric *3* (sîrmă de cupru, la al cărei capăt se lipește cu staniu un fir de platină) se fixează în dopul *4*. Cînd temperatura atinge o anumită valoare, mercurul se ridică pînă la contactul *3*, închizînd astfel circuitul electric dintre contactele metalice *3* și *5*. Temperatura se citește cu ajutorul unui termometru obișnuit, fixat alături de termoregulator. Reglarea nivelului mercurului se execută cu ajutorul șurubului *6*, în funcție de temperatura care trebuie menținută constantă. În locul termoregulatorului simplu cu lichid se folosesc termometre cu contact electric construite pe același principiu, la care înălțimea contactului mobil *3* se reglează cu ajutorul unui magnet exterior.

Releul este un dispozitiv care permite întreruperea admisiei de gaz sau a curentului electric în momentul în care s-a atins temperatura dorită, și restabilirea acestora, când temperatura scade sub valoarea propusă.

În cazul încălzirii cu gaz, cel mai simplu releu este cel adaptat direct la termoregulatorul cu lichid (fig. 80). Gazul combustibil vine prin tubul *6* și intră în becul de încălzire prin tubul *7*. Prin dilatarea toluenului din rezervorul *1*, mercurul se ridică prin tubul capilar *2*, închizînd astfel alimentarea cu gaz. Becul nu se stinge, deoarece o cantitate mică de gaz trece prin robinetul *3*, menținînd astfel „flacăra de serviciu", care permite reaprinderea gazului în momentul în care temperatura scade și mercurul coboară.

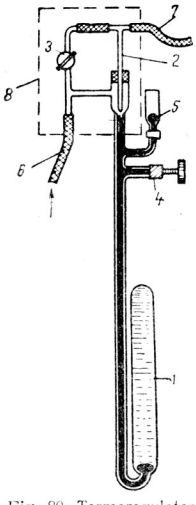


Fig. 80. Termoregulator cu releu :

1 — rezervor ; *2* — capilar ; *3* — robinet ; *4* — șurub metalic ; *5* — vas pentru reglarea cantității de mercur ; *6* — tub pentru admisia gazului ; *7* — tub pentru ieșirea gazului ; *8* — releu.

Un alt tip de releu folosit în cazul încălzirii cu gaz este cel reprezentat în fig. 81. Gazul combustibil vine prin tubul *1* și intră în becul de încălzire prin tubul *2*. În momentul în care s-a atins temperatura fixată, în termometrul cu contact *T* se închide circuitul, și prin bobina electromagnetului *3* trece curent electric care atrage miezul de fier *4* și provoacă astfel ridicarea mercurului, oprindu-se astfel admisia gazului. Cînd temperatura scade sub valoarea fixată, mercurul din termometrul *T* coboară, contactul electric se întrerupe, curentul nu mai circulă prin bobină,

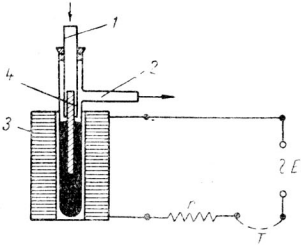


Fig. 81. Releu pentru încălzirea cu gaz :

1 — tub pentru admisia gazului ; *2* — tub pentru ieșirea gazului ; *3* — bobină ; *4* — miez de fier ; *r* — rezistență de protecție ; *T* — termoregulator ; *E* — sursa de curent.

restabilindu-se astfel admisia gazului prin tubul *1*. Pentru ca gazul să se poată reaprinde trebuie menținută o flacără mică de serviciu.

În cazul încălzirii electrice se folosesc, în majoritatea cazurilor, două tipuri de relee: cu acțiune directă și cu acțiune indirectă.

La releele cu acțiune directă, curentul electric trece concomitent prin spirele bobinei *3* a releului și prin rezistența de încălzire *R* (fig. 82).

La releele cu acțiune indirectă, în momentul în care prin spirele bobinei *3* (fig. 83) trece un curent electric, prin rezistența de încălzire *R* curentul se întrerupe.

Releul cu acțiune directă (fig. 82) se compune dintr-un tub de sticlă *1*, prevăzut cu contacte metalice inoxidabile *2*. Tubul de sticlă *1* conține mercur, în care plutește un miez de fier *4*. Tubul *1* este introdus în interiorul bobinei *3*.

Dispozitivul de termostatare cu releu, cu acțiune directă, funcționează astfel. Se face montajul electric din fig. 82. Curentul electric circulă prin spirele bobinei *3*, creînd în aceasta un cîmp magnetic suficient de puternic pentru a atrage miezul de fier *4*. Prin scufundarea miezului de fier *4*, nivelul mercurului crește, atingînd contactul superior *2*, și permițînd astfel trecerea curentului electric prin rezistența de încălzire *R* (care poate fi un reșou, o etuvă etc.). În momentul în care temperatura a atins valoarea fixată, contactele termometrului *T* se închid prin intermediul mercurului din termometru și astfel, prin termometru circulă curent electric. Acest curent este cu mult mai mare decît curentul care circulă în acest moment prin spirele bobinei *3*, deoarece rezistența termometrului *T* este cu mult mai mică în comparație cu cea a bobinei *3*. În consecință, cîmpul magnetic din bobină devenind foarte slab, miezul de fier nu mai este atras, nivelul mercurului din vasul *1* scade, contactul se întrerupe și prin rezistența de încălzire *R* nu mai circulă curent. Cînd temperatura scade sub valoarea fixată, contactul din termometrul *T* se întrerupe, prin bobina *3* circulă din nou curent suficient de puternic pentru a atrage miezul de fier și fenomenele se repetă.

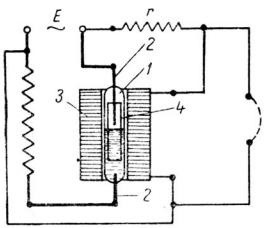


Fig. 82. Releu cu acțiune directă: *1* — tub de sticlă; *2* — contacte metalice; *3* — bobină; *4* — miez de fier; *r* — rezistență de protecție; *R* — rezistența de încălzire; *T* — termoregulator; *E* — sursa de curent.

Releul cu acțiune indirectă (fig. 83) se compune din bobina *3*, în interiorul căreia se află miezul de fier *4*. Curentul circulă prin rezistența de încălzire *R*, trecînd prin celula cu mercur *1* prevăzută cu contacte inoxidabile *2*. În momentul în care temperatura a atins valoarea fixată, contactele termometrului *T* se închid, permițînd astfel trecerea curentului prin spirele bobinei *3*. Datorită cîmpului magnetic creat, miezul de fier *4* este atras spre interiorul bobinei, producînd deplasarea în jurul punctului *5* a pîrghiei pe care se sprijină celula cu mercur *1*. Această deplasare provoacă curgerea mercurului din locașurile cu contacte inoxidabile *2* și, deci, întreruperea curentului electric din rezistența de încălzire *R*. Cînd temperatura scade sub valoarea fixată, contactul din termometrul *T* se întrerupe, prin bobina *3* nu mai circulă curent și astfel fierul *4*, nemaiiind atras, celula *1* revine în poziția inițială, restabilindu-se contactul electric; curentul circulă din nou prin rezistența *R*.

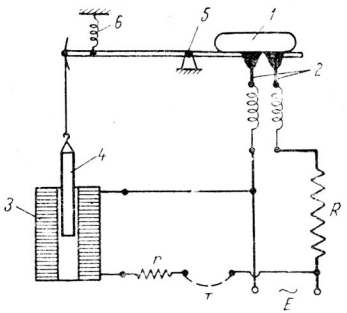


Fig. 83. Releu cu acțiune indirectă:
1 – celulă cu mercur; *2* – contacte metalice; *3* – bobină; *4* – miez de fier; *5* – pîrghie; *6* – arc; *r* – rezistență de protecție; *R* – rezistență de încălzire; *T* – termoregulator; *E* – sursa de curent.

Observație. Rezistențele *r* ale schemelor din fig. 81, 82, 83, servesc la protecția termometrelor cu contact *T*. Valoarea lor trebuie aleasă astfel, încît în momentul stabilirii contactului, prin termometru să circule un curent de maximum 35 mA (0,035 A). Nerespectarea acestei măsuri duce la scurtarea duratei de funcționare a termometrelor cu contact. De cele mai multe ori, aceste rezistențe fac parte chiar din construcția releului respectiv; alteori trebuie introduse în montaj de către experimentator.

B. RĂCIREA ÎN LABORATOR

1. Surse de răcire

Pentru obținerea unor temperaturi relativ joase se folosesc amestecuri răcitoare cu gheață. Acestea constau din diferite săruri, care în amestec cu gheața produc topirea acesteia. Topirea

este însoțită de absorbția căldurii din amestecul răcitor, a cărui temperatură scade. Este evident că, dacă în acest amestec se introduce obiectul care trebuie răcit, temperatura acestuia scade în mod corespunzător. Punctul pînă la care scade temperatura amestecului răcitor depinde de natura sării respective și de proporția acesteia în amestecul cu gheață. În tabela 4 sînt date temperaturile care se pot obține prin amestecarea cu gheață a diferitelor săruri, în diferite proporții.

Tabela 4

Amestecuri răcitoare cu ghiață sau cu zăpadă

Substanța	Cantitățile relative, părți		Temperatura minimă obținută, °C
	Gheață sau zăpadă	Substanță	
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	100	30	− 2
KCl	100	30	−11
NH_4Cl	100	25	−15
NH_4NO_3	100	50	−17
$NaNO_3$	100	50	−18
NaCl	100	33	−21,3
$NaNO_3 + NH_4NO_3$	100	55 + 52	−26
$NH_4Cl + NaNO_3$	100	13 + 38	−31
$KNO_3 + KCNS$	100	2 + 112	−34
$NaNO_3 + NH_4CNS$	100	55 + 40	−37
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	49	100	−19,7
	61	100	−39,0
	70	100	−54,9
	81	100	−40,3
	123	100	−21,5
	246	100	− 9,0

Un mijloc de răcire relativ ușor accesibil este bioxidul de carbon solid (zăpada carbonică). Acesta absoarbe căldura din mediul înconjurător în urma sublimării la —78,8 °C. Adeseori pentru răcire nu se folosește bioxidul de carbon solid ca atare (deoarece este rău conducător de căldură, iar contactul cu pereții vasului nu este perfect), ci în amestec cu diferiți dizolvanți organici, care se solidifică la temperaturi joase. În felul acesta, pe lîngă îmbunătățirea transferului de căldură se pot obține temperaturi chiar sub —78,8 °C. Acest lucru are următoarea explicație: în timpul sublimării, bioxidul de carbon solid provoacă evaporarea continuă a lichidului, fenomen însoțit de scăderea temperaturii. Astfel, în amestec cu alcool etilic, se obține temperatura de —75 °C, cu acetonă —86 °C, cu eter —90 °C etc.

Obținerea zăpezii carbonice în laborator se face prin răsturnarea buteliei cu CO_2 cu ventilul în jos. La gura ventilului se

adaptează un sac de pînză. Prin deschiderea completă a ventilului are loc o destindere bruscă a bioxidului de carbon, ceea ce provoacă solidificarea unei părți a acestuia sub formă de pulbere care rămîne în sac.

Un alt mijloc de răcire, folosit din ce în ce mai mult, este aerul lichid. Cu ajutorul acestuia se pot obține temperaturi de circa —180 °C. Aerul lichid se transportă și se păstrează în vase deschise cu pereți dubli (vase Weinhold și Dewar); spațiul dintre acești pereți, — argintați pe fața interioară — este vidat, în scopul unei izolări cît mai bune. Trebuie să se evite contactul aerului lichid cu impurități organice, unsori etc., pentru a preveni pericolul de explozie.

2. **Termostate pentru temperaturi joase** (criostate)

Termostatul cu apă și gheață (fig. 84). Acest termostat servește la obținerea unei temperaturi de 0 °C cu o precizie de ±0,01 °C. Termostatul se compune din cilindrul *1*, confecționat din țesătură de sîrmă rezistentă, cu fundul tot de sîrmă. În tubul *2*, construit de asemenea din țesătură de sîrmă, se introduce un agitator cu elice metalică cu turație înaltă. Datorită agitării, curentul de apă este îndreptat în jos, spală bucățile de gheață și se întoarce în tub. Fără această agitare, temperatura nu se menține riguros constantă.

Obiectul *3*, care trebuie tremostatat, se așază direct în gheață. Temperatura se urmărește cu un termometru așezat lîngă obiectul termostat.

Criostate cu bioxid de carbon solid. Construcția acestui criostat este reprezentată în fig. 85. În cutia de lemn *1*, prevăzută cu un suport izolant *2*, se introduce un vas metalic *4*, umplut cu alcool, cu toluen sau cu alt lichid cu punct de solidificare scăzut. În vasul metalic *4*, prevăzut cu rezistența de încălzire *R*, termometrul cu contact *T* și un agitator, se introduce obiectul care trebuie menținut la temperatură constantă. Între cutia de lemn *1* și pereții vasului *4* se introduce zăpadă carbonică împreună cu un dizolvant adecvat (alcool etilic, acetonă etc.). În locul zăpezii carbonice pot fi folosite, în funcție de temperatura necsară, alte amestecuri frigorifice (v. tabela 4).

Dacă temperatura care trebuie menținută în vasul *4* este sub —40 °C, în locul termometrului cu contact *T* se introduce un termoregulator cu toluen.

Schema dispozitivului de termostatare este reprezentată în fig. 85.

Criostatul funcționează în modul următor: se fixează pe termometrul cu contact T temperatura de termostatare, de exemplu —35 °C. Se pune în funcțiune dispozitivul de termostatare. Curentul electric care trece prin rezistența R ridică treptat temperatura mediului din vasul *4* la —35 °C.

Cînd temperatura a atins valoarea —35 °C, se stabilește prin intermediul mercurului contactul electric în termometrul T, întrerupîndu-se astfel curentul electric din rezistența de încălzire R. Cînd temperatura scade sub —35 °C (datorită răcirii vasului *4* cu zăpadă carbonică), se întrerupe contactul electric din termometrul T, restabilindu-se astfel circuitul electric prin rezistența de încălzire R etc.

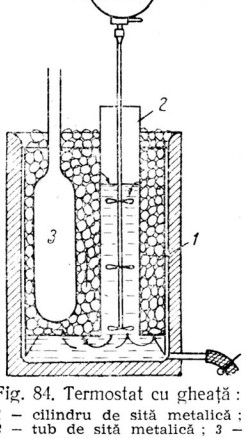


Fig. 84. Termostat cu gheață:
1 — cilindru de sită metalică; *2* — tub de sită metalică; *3* — obiect termostatat.

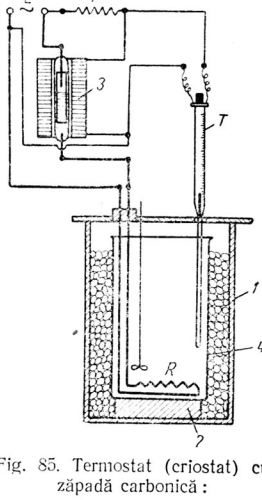


Fig. 85. Termostat (criostat) cu zăpadă carbonică:
1 — cutie de lemn; *2* — suport izolant; *3* — bobină; *4* — vas metalic; r — rezistență de protecție; R — rezistență de încălzire; T — termoregulator; E — sursă de curent.

Descrierea completă a modului de funcționare a dispozitivului de termostatare a fost făcută mai înainte (v. fig. 82).

Observație. Dacă în vasul *1* nu se introduce amestec frigorific, instalația din fig. 85 poate fi folosită ca un termostat obișnuit de încălzire.

C. MĂSURAREA TEMPERATURII

Temperatura poate fi măsurată cu ajutorul aparatelor numite *termometre*. Precizia și reproductibilitatea indicațiilor termometrelor depind de construcția și de condițiile de utilizare.

1. Termometre cu mercur

Termometrul cu mercur este folosit curent în practica de laborator. Înainte de întrebuințare, termometrul trebuie verificat. De obicei se face verificarea atît a punctelor 0 și 100 °C, cît și a punctelor intermediare. Astfel, pentru verificarea la 0 °C se umple un pahar, de circa 300 ml, cu gheață bine mărunțită, preparată din apă distilată, și se introduce termometrul astfel, încît diviziunea 0 °C a scării să fie puțin în afara gheții. Citirea se face după 10 min; apoi se repetă de cîteva ori, lovind ușor termometrul înainte de citire.

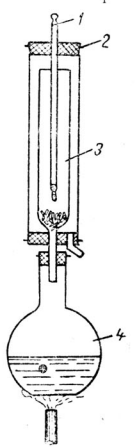


Fig. 86. Dispozitiv pentru verificarea punctului de 100 °C al scării termometrului:
1 – termometru; *2* – dop; *3* – tub de sticlă; *4* – balon de sticlă.

Punctul 100 °C se verifică cu ajutorul dispozitivului din fig. 86. Termometrul *1* se introduce în dopul de plută *2*, puțin deasupra diviziunii 100 °C. Pentru ca picăturile antrenate de apa care fierbe în balonul *4* să nu ajungă la rezervorul termometrului, se introduc pe fundul tubului *3* cioburi de sticlă. Înainte de a face citirea, se lovește ușor termometrul cu o baghetă de lemn. Deoarece temperatura de fierbere a apei variază cu presiunea, trebuie introdusă corecția de temperatură Δt (în °C):

$$\Delta t = -0{,}037\ (760-p) - 0{,}00002\ (760\ p)^2,$$

în care:

p este presiunea atmosferică citită la barometru, în mm Hg.

Verificarea punctelor intermediare se face cu ajutorul unui termometru etalon.

Observație. Măsurarea corectă a temperaturii se face introducînd termometrul aproape în întregime în mediul respectiv. Cum însă, de obicei, se

introduce numai partea inferioară a termometrului, în lucrările de precizie trebuie făcută corecția respectivă, numită corecția pentru coloana emergentă, care este descrisă în orice manual de termometrie.

Termometrul Beckmann servește la determinarea precisă a diferențelor (variațiilor) de temperatură. Tija termometrului nu are decît 5—6 °C, împărțite în sutimi de grad; mii-mea de grad se poate aprecia privind gradația cu o lupă.

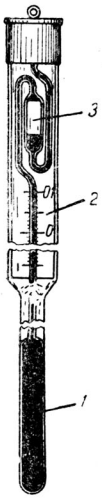


Fig. 87. Termometru Beckmann:
1 — rezervor;
2 — capilară;
3 — bulă de sticlă.

Caracteristica termometrului Beckmann (fig. 87) constă în posibilitatea aducerii, în rezervorul *1* al termometrului, a unei cantități variabile de mercur: tubul capilar *2* se termină la partea superioară cu o bulă *3*, care servește ca un rezervor ajutător, din care se poate lua sau în care se poate aduce cantitatea dorită de mercur. Prin această construcție, care permite schimbarea după voie a cantității de mercur din rezervorul *1*, termometrul poate servi la determinarea precisă a diferențelor de temperatură oriunde între —40 °C și +360 °C.

Termometrul Beckmann se folosește în modul următor:

Se încălzește într-un vas cu apă sau cu ulei rezervorul *1* al termometrului, pînă cînd mercurul din capilarul *2* ajunge în bula de sus *3*.

Se introduce termometrul în mediul a cărui temperatură este cu 2—3 °C mai înaltă decît temperatura care urmează să fie măsurată. Cînd s-a ajuns la această temperatură se lovește brusc cu degetul locul în care tubul capilar *2* se unește cu bula *3* pentru a întrerupe coloana de mercur între tub și bulă.

Dacă trebuie să se determine și temperatura absolută, termometrul Beckmann se etalonează prin comparație cu un termometru etalon.

2. Termometrul electric cu rezistență

Măsurarea temperaturilor cu acest termometru (fig. 88) se bazează pe variația rezistenței electrice a metalelor cu temperatura. El este format din spirala metalică *1* (de platină, nichel, fier etc.), avînd rezistența de 20—50 Ω. Măsurarea variației rezistenței cu temperatura se face în mod obișnuit cu ajutorul unei

punți Wheatstone, în care unul dintre brațele punții este chiar firul termometrului.

În diagonala punții se montează un milivoltmetru *2*, care indică direct în grade Celsius variația rezistenței termometrului.

Principiul de funcționare al punții Wheatstone este descris în Cap. III.

M o d u l d e l u c r u. Se leagă acumulatorul *3* la bornele punții Wheatstone ca în fig. 88. Se introduce în locul rezistenței termometrului *1* o rezistență fixă de etalonare. Se reglează rezistența reglabilă *4*, astfel încît acul galvanometrului să se stabilească la o valoare dată, numită *indicație de reglaj* (marcată de obicei cu roșu). Se scoate rezistența de etalonare și se introduce în locul acesteia rezistența termometrului *1*.

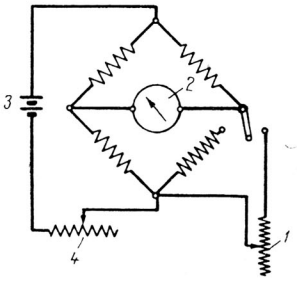


Fig. 88. Termometru electric cu rezistență :
1 – rezistență ; *2* – milivoltmetru ; *3* – acumulator ; *4* – rezistență reglabilă.

O b s e r v a ț i e. Deoarece tensiunea acumulatorului *3* variază în timp, se recomandă ca din cînd în cînd să se refacă etalonarea.

3. Termoelemente (termocupluri)

Două conductoare metalice de material diferit, sudate împreună la un capăt, formează un termoelement *1* (fig. 89). Dacă se leagă capetele libere ale celor două conductoare la un milivoltmetru *2* și se încălzește capătul sudat, acul milivoltmetrului deviază, arătînd că în circuit a apărut o forță electromotoare (f.e.m.).

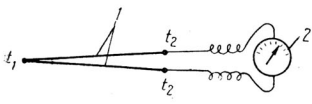


Fig. 89. Termoelement :
1 – firele termoelementului ; *2* – milivoltmetru.

Această forță electromotoare crește cu creșterea temperaturii în punctul de sudură. Ea mai depinde și de natura metalelor din care este confecționat termoelementul.

Dacă se consideră că temperatura sudurii termoelementului este t_1, iar temperatura contactelor firelor metalice care leagă termoelementul cu milivoltmetrul este t_2, deviația acului milivoltmetrului indică o tensiune E proporțională cu diferența $t_1—t_2$.

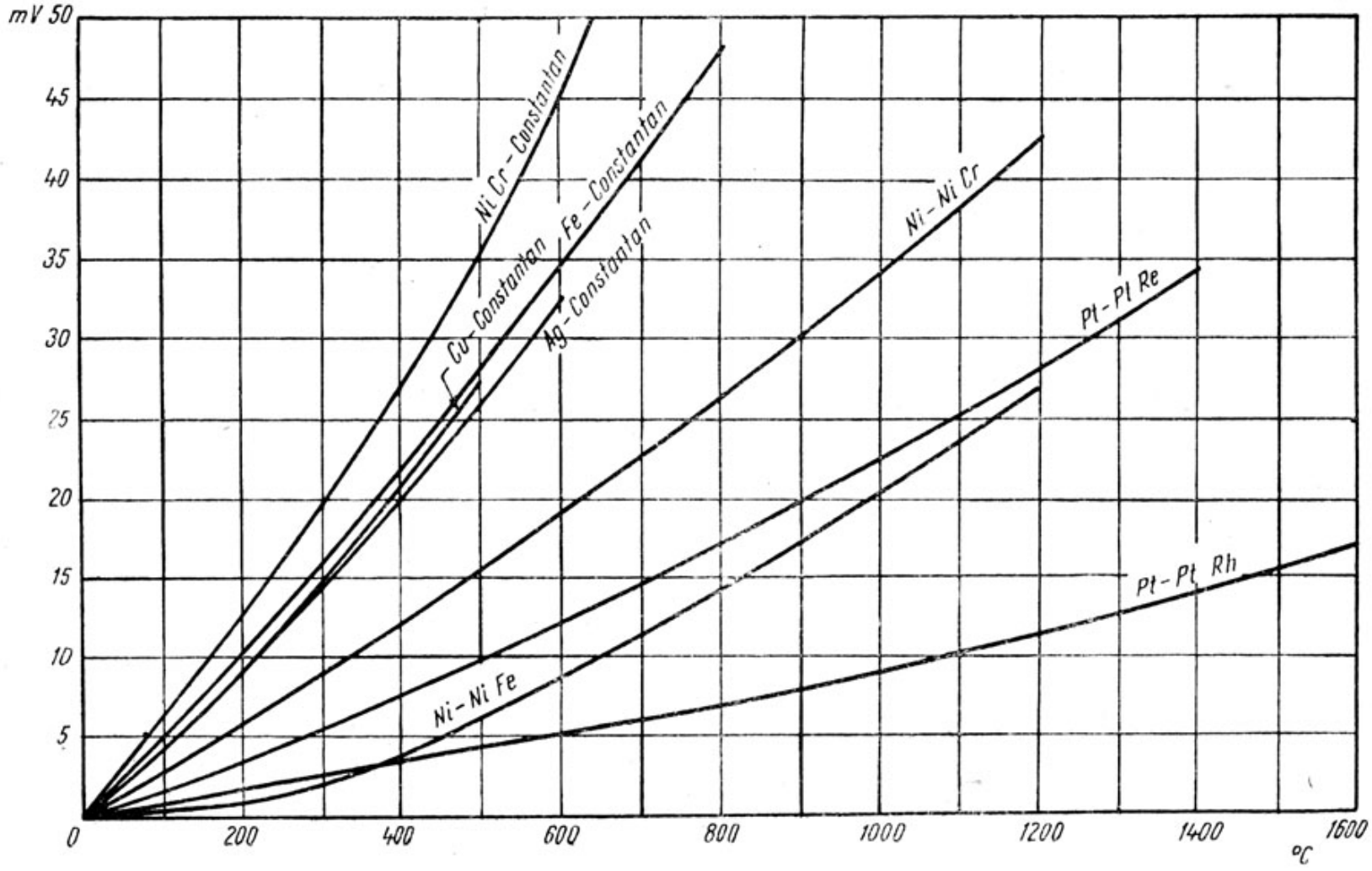


Fig. 90. Variația f. e. m. a termoelementelor cu temperatura.

Dacă $E=0$, înseamnă că $t_1—t_2=0$, adică $t_1=t_2$.

Punctul cu temperatură t_1 se numeşte *sudură caldă,* iar punctele cu temperatura t_2 se numesc *suduri reci.*

Observaţie. Deoarece milivoltmetrul nu indică valoarea absolută a temperaturii t_1, ci diferenţa de temperatură $t_1—t_2$, este foarte important ca, în timpul măsurătorilor, temperatura t_2 să fie cunoscută şi menţinută constantă. Acest lucru se realizează de obicei prin introducerea sudurilor reci într-un vas cu temperatură constantă (v. Etalonarea termoelementelor).

Variaţia f.e.m. a termoelementelor cu temperatura. S-a arătat că f.e.m. a termocuplurilor depinde de temperatură şi de natura metalelor din care sînt confecţionate.

În fig. 90 se arată variaţia f.e.m. a diferitelor termocupluri cu temperatura.

Etalonarea unui termoelement. Etalonarea termoelementului se face prin comparaţie cu un termometru sau cu un termoelement etalon. Atît etalonul *1* (fig. 91), cît şi termoelementul *2* care se etalonează, trebuie introduse în şanţuri înguste, executate în blocuri metalice masive *3* de cupru (pînă la 400 °C), de aluminiu (pînă la 600 °C), sau de nichel (1000 °C). Se comite o eroare gravă dacă etalonul şi termoelementul se introduc, legate între ele, direct în cuptor. Radiaţia neuniformă din cuptor face ca noţiunea de temperatură a cuptorului să fie nedefinită.

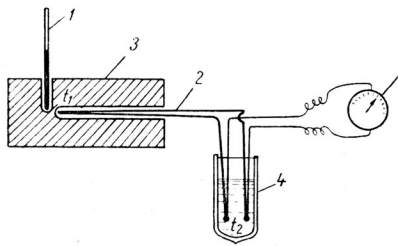


Fig. 91. Dispozitiv pentru etalonarea termoelementelor:

1 — termometru-etalon; *2* — termoelement care se etalonează; *3* — bloc metalic; *4* — vas Dewar; *5* — milivoltmetru.

În fig. 91 se poate urmări montajul pentru etalonarea termoelementelor. Sudurile reci se introduc într-un pahar Dewar *4,*

cu gheață sfărîmată sau cu zăpadă. În felul acesta se asigură menținerea lor la o temperatură constantă și cunoscută (0 °C).

Se încălzește lent blocul metalic (încălzirea pînă la temperatura maximă admisă poate să dureze circa 4 ore).

Se urmăresc și se notează simultan temperaturile etalonului și termoelementului care se etalonează, atît la încălzirea blocului metalic, cît și la răcirea acestuia. Se construiește curba de etalonare. Pe abscisă se trec, de obicei, temperaturile citite pe etalon, iar pe ordonată, cele citite pe milivoltmetrul *5*, conectat la termoelementul *2* care se etalonează.

CAPITOLUL VIII

OPERAȚII CU GAZE

1. Aplicații practice ale legilor gazelor

Operațiile cu gaze în cadrul laboratoarelor cu specific chimic au la bază legile fizice și proprietățile fizico-chimice ale acestora. De aceea, aceste legi și proprietăți trebuie cunoscute în ce au ele mai general, fără a neglija bineînțeles proprietățile specifice fiecărui gaz cu care trebuie să se lucreze.

La baza operațiilor cu gaze stau următoarele legi importante:

Legea lui Avogadro. Volume egale de gaze au, în aceleași condiții de temperatură și de presiune, același număr de molecule. De aici rezultă o consecință foarte importantă: o moleculă-gram (1 mol) din orice gaz ocupă, în aceleași condiții de temperatură și de presiune, același volum. *Acest volum se numește volum molar și are, în condiții normale, valoarea de 22,4 l.*

După cum s-a mai arătat, prin condiții normale se înțeleg:

temperatura = 273 °K (sau 0 °C);

presiunea = 760 mm Hg.

Temperatura, presiunea și volumul molar în condiții normale se notează, respectiv, cu T_0, p_0 și v_0.

Exemplul 1. Care sînt volumele pe care le ocupă, în condiții normale, următoarele cantități de gaze:

1) 64 g bioxid de sulf (SO_2);
2) 44 g bioxid de carbon (CO_2);
3) 32 g oxigen (O_2);
4) 12,8 g bioxid de sulf;
5) 57,2 g bioxid de carbon;
6) 16,0 g oxigen.

Calculul

Greutatea unui mol de SO_2 este $32+2\times16=64$ g.

Greutatea unui mol de CO_2 este $12+2\times16=44$ g.

Greutatea unui mol de O_2 este $2\times16=32$ g.

Deci, în condiții normale :

1 mol SO_2 = 64 g = 22,4 l,
1 mol CO_2 = 44 g = 22,4 l,
1 mol O_2 = 32 g = 22,4 l.

Dacă 64 g SO_2 ocupă 22,4 l,

12,8 g SO_2 ocupă $\frac{12,8}{64}\ 22,4 = 4,48$ l.

Dacă 44 g CO_2 ocupă 22,4 l,

57,2 g CO_2 ocupă $\frac{57,2}{44}\ 22,4 = 29,12$ l.

Dacă 32 g O_2 ocupă 22,4 l,

16 g O_2 ocupă $\frac{16}{32} 22,4 = 11,2$ l.

Observație. Notațiile T_0, p_0, v_0, care au fost adoptate pentru a defini condițiile normale, se păstrează indiferent de unitățile în care se exprimă presiunea și volumul.

Astfel :

$p_0 = 760$ mm Hg $= 1$ at $= 1,033$ kgf/cm² etc. ;

$v_0 = 22,4$ l $= 22\,400$ ml $= 0,0224$ m³ etc. ;

($T_0 =$ totdeauna cu 273 °K).

Legea generală a gazelor. Această lege, numită și *ecuația de stare,* exprimă relația dintre temperatura, presiunea și volumul unui gaz oarecare.

Pentru calcule este util să se scrie această relație sub forma :

$$\frac{p_0 n v_0}{T_0} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = nR = \text{const.}, \qquad (1)$$

în care :

p_0, v_0 și T_0 au semnificațiile arătate mai sus ;

n este numărul de moli din cantitatea de gaz considerat ;

$V_0 = nv_0$ — volumul, în condiții normale, al cantității de gaz considerate ;

V_1 — volumul, la presiunea p_1 și temperatura T_1, al aceleiași cantități de gaz ;

p_1 — presiunea la care se află volumul V_1 ;

T_1 — temperatura la care se află volumul V_1 ;

R — constanta universală a gazelor.

Sub forma cea mai generală, ecuația de stare a gazelor se scrie :

$$\frac{pV}{T} = nR.$$

Ecuația (1) se poate scrie și sub alte forme, rezultate din înlocuirea unora dintre mărimi cu altele echivalente.

Astfel, dacă se notează cu:

G — cantitatea de gaz, în g;
M — masa moleculară a gazului, în g/mol;
ρ — densitatea gazului, în g/l,

se pot face următoarele înlocuiri:

$$n\,[\text{mol}] = \frac{G\,(\text{g})}{M\,[\text{g/mol}]}$$

și, deci, ecuația (1) devine:

$$\frac{pV}{T} = \frac{G}{M}R. \qquad (2)$$

Scriind ecuația (2) sub forma:

$$\frac{pM}{T} = \frac{G}{V}R,$$

în care

$$\frac{G[\text{g}]}{V[\text{l}]} = \rho\,[\text{g/l}],$$

rezultă:

$$\frac{pM}{T} = \rho R. \qquad (3)$$

Cu ajutorul ecuației (2) se poate calcula masa moleculară M *a unui gaz oarecare, iar cu ajutorul ecuației (3) se poate calcula densitatea acestuia* ρ.

Calculul lui R.

Constanta R se poate calcula cu ajutorul ecuației generale a gazelor (1):

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = nR,$$

sau, după simplificarea lui n,

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = R.$$

Valoarea lui R depinde de unitățile în care sînt exprimate p_0 și v_0.

Exemplul 2. Care este valoarea constantei R în următoarele cazuri:

1) Presiunea este exprimată în mm Hg și volumul molar, în ml/mol.

$$R = \frac{760\,[\text{mm Hg}] \cdot 22\,400\,[\text{ml/mol}]}{273\,[°\text{K}]} = 62\,360 \left[\frac{\text{mm Hg} \cdot \text{ml}}{°\text{K} \cdot \text{mol}}\right].$$

2) Presiunea este exprimată în atmosfere și volumul molar, în l/mol.

$$R = \frac{1\,[\text{At}] \cdot 22{,}4\,[\text{l/mol}]}{273\,[°\text{K}]} = 0{,}082 \left[\frac{\text{At} \cdot \text{l}}{°\text{K} \cdot \text{mol}}\right].$$

3) Presiunea este exprimată în atmosfere și volumul, în m^3.

$$R = \frac{1 \cdot [\text{at}] \cdot 0.0224[\text{m}^3/\text{mol}]}{273\,[°\text{K}]} = 0{,}000082 \left[\frac{\text{at} \cdot \text{m}^3}{°\text{K} \cdot \text{mol}}\right].$$

Legile discutate mai sus permit rezolvarea unui număr mare de probleme curente de laborator în legătură cu gazele.

Se dau în continuare câteva exemple.

a. *Calculul cantităților de gaz* (luate pentru analiză sau alte scopuri)

Exemplul 3. Într-un balon de 2 l (notat cu V_1) se introduce o cantitate de bioxid de sulf în felul următor: se realizează în balon un vid oarecare, de exemplu 475 mm Hg, citit la un manometru cu mercur. Se pune balonul în legătură cu sursa de SO_2 și, prin manevrarea robinetului de legătură, se introduce o cantitate oarecare de gaz. După introducerea bioxidului de sulf, vidul din balon a scăzut la 94 mm Hg.

Temperatura de lucru este 25 °C.

Să se calculeze cantitatea de SO_2 introdusă în balon, exprimată în mililitri, în moli și în grame.

Calculul

Pentru calculul unei cantități oarecare de gaz este întotdeauna necesar ca acesta să fie adus la condiții normale. Acest lucru se face, după cum s-a arătat, cu ajutorul ecuației de stare a gazelor.

Se scrie:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1},$$

unde p_1 reprezintă presiunea parțială a bioxidului de sulf.

Rezultă :

$$V_0 = V_1 \frac{p_1 T_0}{p_0 T_1}.$$

Înlocuind în această relație datele din problemă, se obține :

$$V_0 = 2\,[\mathrm{l}]\,\frac{(475-94)\,[\mathrm{mm\ Hg}]\cdot 273\,[^\circ\mathrm{K}]}{760\,[\mathrm{mm\ Hg}]\,(273+25)\,[^\circ\mathrm{K}]} = 0{,}92\,\mathrm{l}.$$

Deci cantitatea de SO_2 introdusă în balon este :

$$0{,}92\ [\mathrm{l}]\cdot 1000 = 920\ \mathrm{ml}.$$

$$\frac{920\,[\mathrm{ml}]}{v_0\,[\mathrm{ml/mol}]} = \frac{920}{22\,400} = 0{,}041\ \mathrm{mol},$$

$$0{,}041\ [\mathrm{mol}]\cdot M_{SO_2}\ [\mathrm{g/mol}] = 0{,}041\cdot 64 = 2{,}62\ \mathrm{g},$$

unde :

v_0 este volumul molar în condiții normale, în ml/mol ;
M_{SO_2} — masa unui mol de SO_2, în g/mol.

b. *Determinarea aproximativă a masei moleculare și a compoziției unui amestec de două gaze*

Exemplul 4. După îndepărtarea pe cale chimică a oxigenului dintr-un amestec de argon, azot și oxigen, obținut ca produs intermediar la fabricarea argonului, s-a obținut un argon tehnic compus din argon și azot. Să se determine compoziția aproximativă a amestecului.

Compoziția unui amestec de două gaze cunoscute se poate determina fără analiză, dacă se cunosc masa moleculară a amestecului și masele moleculare ale gazelor respective.

Dacă se notează cu :

M_a — masa moleculară a amestecului argon-azot, în g/mol ;
M_{Ar} — masa moleculară a argonului, în g/mol ;
M_{N_2} — masa moleculară a azotului, în g/mol ;
x — procentul de argon din amestec ;
y — procentul de azot din amestec,

se poate scrie sistemul de ecuații :

$$M_a = \frac{x}{100} M_{Ar} + \frac{y}{100} M_{N_2}$$

$$x + y = 100.$$

În cazul problemei date se cunosc :

$M_{Ar} = 39{,}9$ g/mol (din tabela maselor atomice) ;

$M_{N_2} = 28$ g/mol (din tabela maselor atomice) ;

M_a, x și y sînt necunoscute.

M_a se poate determina cu ajutorul relației (2), procedînd în felul următor :

Într-un balon de 500 ml (al cărui volum se notează cu V), prevăzut cu un robinet cu trei căi, se realizează un vid oarecare, de exemplu 687 mm Hg. Se cîntărește balonul. Fie 184,554 g greutatea acestuia. Se pune balonul în legătură cu sursa de argon tehnic, prin intermediul unui reductor de presiune ; prin manevrarea robinetului de legătură se introduce în balon o cantitate oarecare de amestec argon-azot. După introducerea amestecului, vidul a scăzut la 11 mm Hg. Se recîntărește balonul. Greutatea a crescut la 185,209 g.

Temperatura de lucru este de 25 °C.

Se introduc datele problemei în ecuația (2) :

$$\frac{pV}{T} = \frac{G}{M} R.$$

Rezultă :

$$\frac{(687-11)\,[\text{mm Hg}]\;500\;[\text{ml}]}{298\;[^\circ\text{K}]} = \frac{(185{,}209-184{,}554)\,[\text{g}]}{M_a\,[\text{g/mol}]} \times 62\,360\;\left[\frac{\text{mm Hg}\cdot\text{ml}}{^\circ\text{K}\cdot\text{mol}}\right]$$

de unde rezultă :

$$M_a = \frac{298 \times 62\,360 \times 0{,}655}{676 \times 500} = 37{,}6\;[\text{g/mol}].$$

Înlocuind valoarea lui M_a astfel obținută, în sistemul de ecuații de mai sus, se obține :

$$37{,}6 = \frac{x}{100} 39{,}9 + \frac{y}{100} 28,$$

$$x + y = 100.$$

Rezultă :

$x = 89\%$ (concentrația argonului)*);

$y = 11\%$ (concentrația azotului).

Legea lui Dalton. Această lege exprimă relația dintre presiunile parțiale ale componenților gazoși dintr-un amestec și presiunea totală a amestecului p_t.

$$p_t = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n. \qquad (4)$$

*) Concentrațiile sînt exprimate în procente volumetrice.

Presiunea totală a amestecului = suma presiunilor parțiale ale componenților.

Relația (4) prezintă o importanță practică deosebită, deoarece permite (cu ajutorul legii lui Avogadro și al legii generale a gazelor) determinarea simultană a numărului de moli, a volumelor și a concentrației componenților unui amestec gazos.

Exemplul 5. Într-un gazometru de laborator (cu volumul $V = 20\ l$) se realizează un vid oarecare, de exemplu 610 mm Hg. În gazometru se introduc (în modul arătat în exemplele precedente) următoarele gaze:

bioxid de carbon, pînă cînd vidul scade la 405 mm Hg;

oxid de carbon, pînă cînd vidul scade la 302 mm Hg.

Condițiile de lucru sînt: temperatura 25°C; presiunea atmosferică citită la barometru, 755 mm Hg.

Să se determine:

1) presiunea totală p_t a amestecului aer—bioxid de carbon—oxid de carbon și presiunile parțiale ale componenților, respectiv p_{aer}, p_{CO_2} și p_{CO}, exprimate în mm Hg;

2) concentrația componenților, exprimată în procente de volum, respectiv c_{aer}, c_{CO_2}, c_{CO};

3) volumele parțiale, în condițiile de lucru, respectiv v_{aer}, v_{CO_2}, v_{CO}, exprimate în litri;

4) numărul total de moli n și numărul de moli ai fiecărui component, respectiv n_{aer}, n_{CO_2}, n_{CO}.

Calculul

1) Presiunea totală

$$p_t = 755 - 302 = 453 \text{ mm Hg.}$$

Presiunile parțiale

$$p_{aer} = 755 - 610 = 145 \text{ mm Hg;}$$

$$p_{CO_2} = 610 - 405 = 205 \text{ mm Hg;}$$

$$p_{CO} = 405 - 302 = 103 \text{ mm Hg.}$$

2) Concentrația componenților.

Concentrația fiecărui component este proporțională cu presiunea sa parțială, cu volumul parțial sau cu numărul de moli.

Se poate deci scrie următoarea regulă de trei simplă:

Dacă p_t (presiunea totală) corespunde concentrației de 100%

p (presiunea parțială) corespunde concentrației $c = \frac{p}{p_t}\ 100$. Același raționament se face pentru volume și pentru moli.

Rezultă :

$$c_{aer} = \frac{p_{aer}}{p_t} \times 100 = \frac{v_{aer}}{V} \times 100 = \frac{n_{aer}}{n} \times 100. \qquad (5)$$

Deci se poate scrie :

$$c_{aer} = \frac{p_{aer}}{p_t} 100 = \frac{145}{453} 100 = 32\,\%;$$

$$c_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p_t} 100 = \frac{205}{453} \times 100 = 45\,\%;$$

$$c_{CO} = \frac{p_{CO}}{p_t} 100 = \frac{103}{453} 100 = 23\,\%.$$

Verificare :

$$c_{aer} + c_{CO_2} + c_{CO} = 32 + 45 + 23 = 100.$$

3) Volumele parțiale ale componenților (în condițiile de lucru) se calculează cu ajutorul relației (5):

$$v_{aer} = V \cdot c_{aer}/100 = 20 \times 0{,}32 = 6{,}4\ \text{l};$$

$$v_{CO_2} = V \cdot c_{CO_2}/100 = 20 \times 0{,}45 = 9{,}0\ \text{l};$$

$$v_{CO} = V \cdot c_{CO}/100 = 20 \times 0{,}23 = 4{,}6\ \text{l},$$

în care V este volumul gazometrului, în l.

4) Numărul total de moli și numărul de moli ai fiecărui component se pot determina știind că, în condiții normale, 1 mol de gaz ocupă 22,4 l.

Rezultă :

$$n = \frac{V_0\,[\text{l}]}{22{,}4\,[\text{l/mol}]}.$$

V_0 reprezintă volumul gazului din gazometru adus la condiții normale ; acesta se calculează cu ajutorul legii generale a gazelor :

$$V_0 = V \frac{p_t}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} = 20 \frac{453}{760} \cdot \frac{273}{(273+25)} = 10{,}8\ \text{l};$$

$$n = \frac{V_0}{22{,}4} = \frac{10{,}8}{22{,}4} = 0{,}48\ \text{mol}.$$

Conform relației (5) :

$$n_{aer} = n \cdot c_{aer/100} = 0{,}48 \times 0{,}32 = 0{,}156 \text{ mol};$$

$$n_{CO_2} = n \cdot c_{CO_2/100} = 0{,}48 \times 0{,}45 = 0{,}214 \text{ mol};$$

$$n_{CO} = n \cdot c_{CO/100} = 0{,}48 \times 0{,}23 = 0{,}110 \text{ mol}.$$

Verificare :

$$n_{aer} + n_{CO_2} + n_{CO} = 0{,}156 + 0{,}214 + 0{,}110 = 0{,}48 \text{ mol}.$$

2. Luarea probelor de gaz

Luarea probelor de gaz este prima și cea mai importantă condiție în analiza amestecurilor de gaze.

Caracterul proceselor din industria chimică implică luarea următoarelor categorii de probe :

Proba medie caracterizează compoziția medie a amestecului gazos într-un anumit interval de timp.

Proba superioară se ia din straturile care se scurg în imediata apropiere a peretelui superior al conductei. Se folosește în cazul amestecurilor omogene, în special cînd se evită captarea condensatului.

Proba centrală se ia din centrul conductei sau al vasului.

Proba inferioară se ia din straturile inferioare de gaz, aproximativ la 1/10 din înălțimea conductei sau a vasului.

Ultimele trei probe se folosesc pentru verificarea compoziției amestecului gazos în diferite puncte ale aparatelor de mare volum (de exemplu gazometrele) sau ale conductelor cu secțiune mare.

Proba complexă reprezintă un amestec de probe luate la intervale de timp diferite.

Probele periodice se iau la anumite intervale de timp.

Luarea probelor se face în vase speciale, prin intermediul unui tub. Forma și amplasarea tubului pentru luarea probelor (tub de gaz) sînt determinate de caracterul probei. Astfel, dacă curentul de gaz nu antrenează cantități mari de suspensii solide, poziția tubului este cea reprezentată în fig. 92, *a*. Dacă gazul antrenează suspensii care nu urmează să fie determinate, este cazul din fig. 92, *b*. Dacă gazul antrenează suspensii care trebuie determinate este cazul din fig. 92, *c*.

Viteza gazului în tubul de gaz nu trebuie să difere de viteza lui în conducta din care se iau probele. De aceea, tubul de gaz trebuie să aibă o anumită secțiune *s*, determinată de următoarele mărimi : 1) viteza gazului în conductă w ; 2) debitul volumetric al probei de gaz Q.

Secțiunea s rezultă din relația:

$$s = \frac{Q}{w}.$$

De exemplu, fie $w = 2{,}5$ m/s, iar $Q = 3{,}6$ l/min.
Rezultă:

$$s = \frac{\frac{3600}{60}\left[\frac{\text{ml}}{s}\right]}{250\left[\frac{\text{cm}}{s}\right]} = 0{,}25 \text{ cm}^2.$$

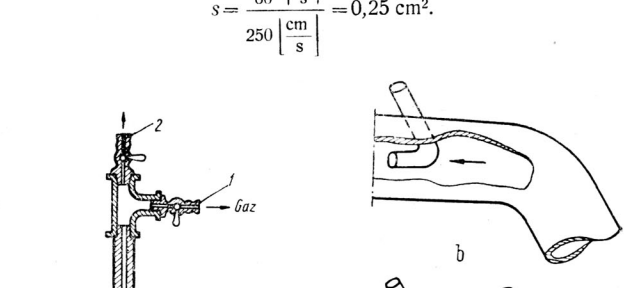


Fig. 92. Luarea probelor de gaz:
a – gazul nu antrenează suspensii solide; *b* – gazul antrenează suspensii solide care nu se determină; *c* – gazul antrenează suspensii care se determină; *1* – ștuț pentru luarea probei; *2* – ștuț pentru spălarea tubului cu gazul de analizat.

Materialul din care se execută tuburile de gaz este ales în funcție de compoziția și de temperatura amestecului gazos. Astfel:

— tuburile de sticlă greu fuzibilă se folosesc pînă la 500°C;

— tuburile de cuarț se folosesc pînă la 1000°C;

— tuburile metalice, de exemplu de oțel, cupru sau plumb, pot fi folosite pînă la 250°C. Peste această temperatură ele sînt prevăzute cu o cămașă de răcire (fig. 93). Răcirea se efectuează pentru a evita distrugerea cauciucului de asamblare sau o even-

tuală schimbare în compoziția amestecului gazos (de exemplu, la temperaturi peste 600° C, fierul reacționează cu CO_2 și H_2O, formîndu-se CO și H_2).

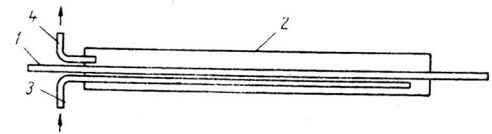


Fig. 93. Tub metalic de gaz răcit cu apă:
1 — tubul propriu-zis; *2* — manta de răcire; *3* — intrarea apei de răcire; *4* — ieșirea apei de răcire.

În cazul aparatelor care lucrează sub presiune se folosesc, pentru luarea probelor, tuburi metalice cu pereți groși, prevăzute cu ventile de reducție, cum este cel reprezentat în fig. 94.

Dispozitive pentru luarea probelor

Dispozitivele pentru luarea probelor de gaz au diverse forme, bazate pe același principiu de funcționare. Mai jos sînt descrise cîteva dintre cele întrebuințate mai des.

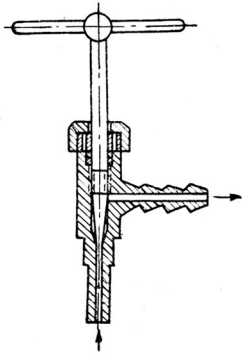


Fig. 94. Ventil acicular.

P i p e t e l e d e g a z. Aceste pipete (fig. 95) au, în general, o capacitate de 250—500 ml. Modul de luare a probelor cu pipeta diferă după regimul de lucru al instalației, și anume:

1) Instalația lucrează la o suprapresiune mare. În acest caz, pipeta

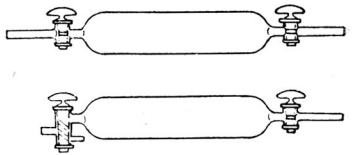


Fig. 95. Pipete de gaz.

de gaz, asamblată cu instalația prin intermediul tubului de gaz, este spălată cu gazul de analizat pînă la evacuarea completă a aerului. Aceasta se realizează lăsînd gazul de analizat să treacă prin pipetă timp de 30 s.

2) Instalația lucrează la o suprapresiune mică (apropiată de cea atmosferică). În acest caz, gazul trebuie aspirat, folosind fie o pară de cauciuc (fig. 96), fie principiul vaselor comunicante cu lichid de închidere, ca în fig. 97. Deoarece folosirea lichidului

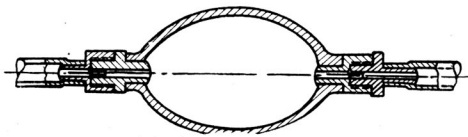


Fig. 96. Pară de cauciuc.

de închidere este o operație curentă, se va insista asupra ei la descrierea aspiratoarelor și a vaselor de evacuare.

Aspiratoarele. Pentru luarea probelor medii sau pentru analiza unui amestec gazos conținînd componentul de determinat în concentrație foarte mică se folosesc aspiratoare. În aceste cazuri, pipetele de gaz nu pot fi folosite, deoarece au un volum

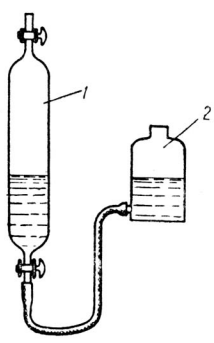


Fig. 97. Pipetă de gaz cu lichid de închidere :
1 — pipetă de gaz ; *2* — vas de nivel.

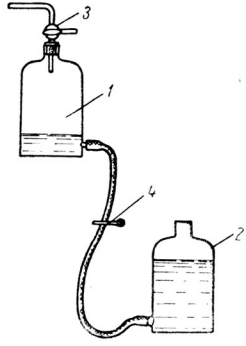


Fig. 98. Aspirator :
1 — vas de aspirație ; *2* — vas de nivel ; *3* — robinet cu trei căi ; *4* — clemă.

prea mic. Aspiratoarele reprezintă un dispozitiv compus din două vase unite între ele ca în fig. 98.

Se umple vasul cu lichidul de închidere și se asamblează cu tubul de gaz prin intermediul robinetului cu trei căi *3*. Se manevrează robinetul *3*, punînd în legătură vasul *1* cu sursa de

gaz; se deschide clema *4*. Lichidul de închidere se scurge în vasul *2*, fiind înlocuit de gazul de analizat. Prima probă de gaz se evacuează punînd în legătură vasul *1* prin manevrarea robinetului *3* cu atmosfera și schimbînd între ele locurile vaselor *1* și *2*. Se repetă operațiile de mai sus, în aceeași ordine.

Vasul *1* trebuie calibrat. În acest scop se umple cu apă pînă la dop. Apoi se evacuează apa, treptat, în volume egale (de exemplu cîte 100 ml), într-un cilindru gradat, marcîndu-se succesiv nivelurile pe o hîrtie milimetrică lipită lateral pe vas.

Luarea probelor cu ajutorul aspiratorului de gaz presupune respectarea următoarelor reguli:

a) Viteza de scurgere a lichidului de închidere din vasul *1* în vasul *2* se reglează cu ajutorul clemei *4*, astfel încît în vasul *1* să nu se producă o depresiune prea mare, care ar putea provoca sugerarea aerului fals.

b) Lichidul de închidere trebuie scurs în întregime din vasul *1* în vasul *2*, pentru a evita absorbția unor anumiți componenți din amestecul gazos care se analizează.

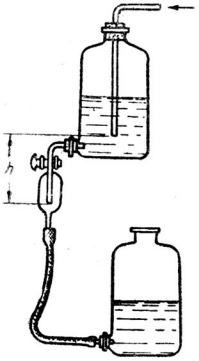


Fig. 99. Aspirator pentru luarea probelor de gaz sub presiune constantă.

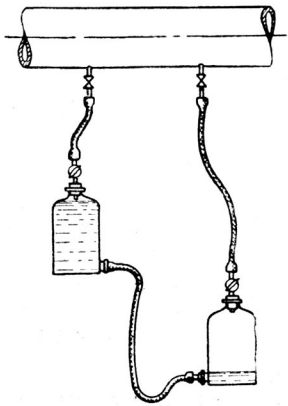


Fig. 100. Dispozitiv pentru luarea probei dintr-un amestec de gaze aflat sub depresiune.

c) Citirea volumului de gaz aspirat se face aducînd lichidul din ambele vase la același nivel (în acest caz, gazul se află la presiunea atmosferică).

d) Dacă este necesar ca gazul să intre în aspirator cu viteză constantă, atunci tubul de admisie a gazului trebuie coborît pînă aproape de fundul vasului, așa cum se vede în fig. 99. Tubul de scurgere a lichidului trebuie să treacă printr-o porțiune lărgită. În acest caz, gazul se va afla, continuu sub o depresiune constantă, egală cu h mm H_2O.

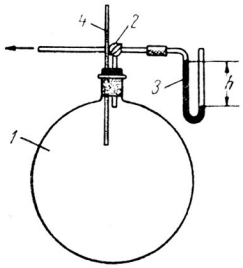


Fig. 101. Vas de evacuare: 1 – balon de sticlă; 2 – robinet cu trei căi; 3 – manometru; 4 – termometru.

e) Dacă gazul se află sub un vid destul de înaintat, se pun ambele vase în legătură cu sursa de gaz, folosind schema din fig. 100.

Vasele de evacuare. Vasele de evacuare se folosesc aproape în aceleași cazuri ca și aspiratoarele de gaz. Ele sînt baloane de sticlă cu pereți groși, avînd capacitatea de 2—5 l, în al căror dop se introduce un termometru și un robinet cu trei căi (fig. 101).

Proba de gaz se ia în felul următor: cu ajutorul trompei de apă se realizează în vasul de evacuare un vid oarecare (cu atît mai înaintat, cu cît concentrația componentului sau a componenților care urmează să fie determinați din amestecul gazos este mai mică). Se notează vidul și temperatura. Se introduce proba de gaz prin manevrarea corespunzătoare a robinetului cu trei căi. Se notează din nou indicația manometrului și temperatura. Volumul probei se determină apoi prin calcul.

Exemplul 6. Într-un balon de volum $V=3$ l se realizează, cu ajutorul trompei de apă, un vid de 660 mm Hg, la temperatura camerei egală cu 20°C. Se introduce în balon proba de analizat, lăsîndu-se un timp să ajungă la temperatura camerei. Se citește la manometru vidul din balon egal cu 10 mm Hg.

Care este volumul de gaz (adus în condiții normale) introdus în balon?

Calculul

Se aplică legea generală a gazelor.

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T},$$

de unde

$$V_0 = V\frac{p \cdot T_0}{p_0 T},$$

sau

$$V_0 = 3\frac{(660-10)}{760} \cdot \frac{273}{(273+20)} = 2{,}04 \text{ l}.$$

Dispozitive pentru măsurarea debitelor și a volumelor de gaz.

Măsurarea debitelor de gaz este necesară, în special, în următoarele operații:

a) la analiza gazelor care conțin componenții de determinat în concentrații foarte mici; în acest caz, debitul este măsurat înainte sau după vasul de absorbție;

b) în lucrările curente de laborator (de exemplu la studiul proceselor de absorbție, cataliză etc.).

Cele mai frecvente dispozitive pentru măsurarea debitelor de gaz sînt contoarele de gaz, rotametrele și reometrele (enumerate în ordinea preciziei de măsurare).

Contorul de gaz. Contorul de gaz este format (fig. 102) din tamburul rotativ *1*, închis în mantaua *2*. Spațiul din interiorul tamburului este împărțit de paletele *3* în patru compartimente *4*. Pe suprafața tamburului sînt practicate orificii, cîte unul în fiecare compartiment. Compartimentul comunică, prin aceste orificii, cu spațiul dintre manta și pereții tamburului. Fiecare cameră mai are cîte un orificiu care duce la camera cilindrică interioară *12*. În manta se toarnă apă, al cărei nivel trebuie să fie constant.

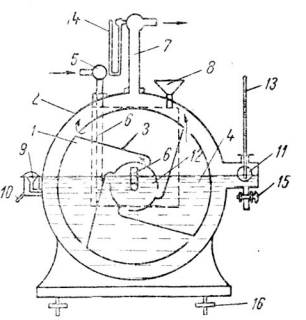


Fig. 102. Contor de gaz:
1 — tambur cu palete; *2* — manta; *3* — palete; *4* — compartimentele tamburului; *5* — ștuț pentru admisia gazului; *6* — țeavă pentru dirijarea gazului în spațiul cilindric *12*; *7* — țeavă; *8* — pilnie pentru introducerea apei; *9* — pilnie de nivel; *10* — jgheab de scurgere; *11* — vizor; *12* — spațiul cilindric; *13* — termometru; *14* — manometru; *15* — robinet pentru evacuarea excesului de apă; *16* — șuruburi de reglare.

Gazul vine prin ștuțul *5* și intră, prin țeava *6*, în camera *12*. De aici, gazul trece în unul dintre compartimentele *4*, al căror orificiu se găsește deasupra apei. Din cauza presiunii pe care o exercită gazul asupra pereților camerei, tamburul se rotește în sensul acelor unui ceasornic. Prin rotirea tamburului iese din apă orificiul care unește compartimentul cu spațiul dintre pereții tamburului și manta. Prin acest orificiu, gazul iese din compartiment și trece mai departe, prin țeava *7*, spre ieșire. În acest mod, gazul trece prin cele patru

compartimente, le umple și apoi iese din aparat. Volumul fiecărei camere este cunoscut. Prin urmare, la o rotație a tamburului trece prin contor un volum de gaz egal cu volumul celor patru camere. De obicei, acest volum de gaz este egal cu 5 l. Rotația tamburului se transmite acului care se mișcă pe un cadran. La o rotație a tamburului, acul face de asemenea o rotație. În afara acestui cadran mai există alte trei cadrane: cu scările 0—1—10 l, 0—10—100 l, 0—0,1—1 m³, care indică, respectiv, zecile, sutele și miile de litri. Acele acestor cadrane sînt puse în rotație, de axul tamburului, printr-un sistem de roți dințate.

Pe peretele din spatele mantalei se găsește o cutie dreptunghiulară, pe care este fixată pîlnia *8*, pentru umplerea contorului cu apă. Pe peretele din spatele cutiei sau în partea frontală a aparatului se găsește pîlnia *9*, pentru scurgerea apei. Această pîlnie servește și la reglarea contorului de gaz. Ea poate fi mișcată cu o cheie specială mai sus sau mai jos, după cum variază nivelul apei. Sub pîlnia *9* se găsește jgheabul *10*, pentru golirea apei. Sub cadran, în partea anterioară, se găsește un racord pentru scurgerea apei. Vizorul *11* servește la observarea nivelului apei. Aparatul are un termometru *13*.

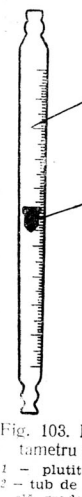


Fig. 103. Rotametru:
1 – plutitor;
2 – tub de sticlă gradat.

Rotametre. Schema unui rotametru este reprezentată în fig. 103. Piesa principală este plutitorul *1*, prevăzut la partea superioară cu un inel, crestat într-un anumit sens, astfel încît să producă, sub acțiunea curentului de gaz, ridicarea și rotația plutitorului.

La trecerea gazului, plutitorul *1* rotindu-se, se află mereu în suspensie, fără a veni în contact cu pereții tubului de sticlă gradat *2*. El este foarte sensibil la variațiile de debit.

Gazul intră în rotametru pe la partea inferioară și iese pe la partea superioară. Forma conică a tubului *2* permite ridicarea plutitorului numai pînă la nivelul la care creșterea secțiunii inelare dintre peretele tubului și plutitor asigură o pierdere de presiune care să mențină plutitorul în echilibru.

Rotametrele trebuie etalonate. Datele etalonării sînt valabile numai pentru gazul și condițiile în care s-a efectuat etalonarea.

Rotametrele se construiesc pentru o scară largă de debite (de la 0,05 dm³/h pînă la 10 000 m³/h).

După V. I. Loskutov, erorile de etalonare în funcție de lungimea scării rotametrului sînt următoarele:

Lungimea scării în, mm	100	200	300	400	500
Eroarea, %	1,41	0,97	0,83	0,75	0,71

Rezultă că lungimea scării rotametrului trebuie să fie de minimum 200 mm.

Reometre. (fluometre). Funcționarea reometrelor se bazează pe măsurarea, cu ajutorul unui manometru diferențial, a pierderii de presiune produse la trecerea gazului printr-un tub capilar sau printr-o diafragmă.

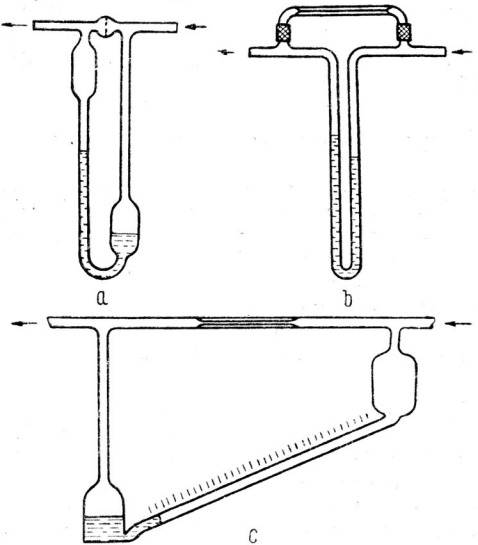


Fig. 104. Reometre:
a – cu diafragmă; *b* – cu capilar; c – înclinat.

Reometrele pot avea cele mai variate forme; deosebirile se bazează pe următoarele criterii:

1) caracterul secțiunii (diafragmă sau capilar);

2) caracterul citirii (ridicarea lichidului într-un singur braț al manometrului diferențial sau în ambele brațe);

3) poziția manometrului diferențial (vertical sau înclinat).

Reometrele cu diafragmă (fig. 104, *a*) opun o rezistență relativ mică; sînt folosite pentru măsurarea debitelor mari la presiuni mici. Întrucît astfel de măsurători necesită o precizie mai mică, citirea se face pe un singur braț al manometrului.

Reometrele cu capilar (fig. 104, *b*) opun o rezistență mai mare; sînt folosite pentru debite mai mici (0,01—1 m^3/h). Citirea se face pe ambele brațe ale manometrului diferențial.

Pentru măsurarea debitelor foarte mici (de la 0,2—3 dm^3/h) se folosesc reometre cu manometrul diferențial înclinat, avînd ca lichid de închidere alcool colorat (fig. 104, *c*).

Ca și în cazul rotametrelor, datele etalonării sînt valabile numai pentru un anumit gaz și pentru anumite condiții de lucru. Astfel, dacă temperatura variază cu 5—7 °C, eroarea determinării atinge 1%.

Etalonarea rotametrelor și a reometrelor

Etalonarea rotametrelor și a reometrelor se face cu ajutorul contoarelor de gaz verificate de serviciul de metrologie. În acest caz este necesar să se execute două etalonări consecutive: prima etalonare se face montînd rotametrul sau reometrul înaintea contorului de gaz, iar a doua, cu rotametrul sau reometrul montate după contorul de gaz. Cu datele obținute din etalonările de mai sus se construiesc două curbe, avînd pe abscisă indicațiile acului contorului de gaz, iar pe ordonată, indicațiile aparatului care se etalonează. Diagrama reală va fi studiată între cele două curbe.

Etalonarea reometrelor mai poate fi efectuată folosind un dispozitiv simplu, cum este cel reprezentat în fig. 105.

Dispozitivul de etalonare se compune în principal din vasul de aspirație *1*, din manometrul *5*, manostatul *2* și reometrul *4*.

Principiul metodei. Gazul pentru care se face etalonarea este trimis, prin reometrul *4*, în vasul *1*. Presiunea gazului care trece prin reometru poate fi reglată, cu ajutorul manostatului *2*, prin variația înălțimii *h* a lichidului (care de obicei este apă). Datorită gazului care pătrunde în vasul *1*, apa este evacuată, prin robinetul *6*, în cilindrul gradat *9*. Volumul de apă dezlocuit în unitatea de timp este practic egal cu volumul gazului care trece prin reometru în unitatea de timp.

În felul acesta reometrele se pot etalona pentru orice gaz *) aflat sub presiune, fie că acesta este înmagazinat în butelii, fie că se obține în laborator. Pentru etalonarea cu aer, acesta se trimite în reometru, de obicei, cu un suflător de laborator.

Modul de lucru. Se umple cu apă vasul *1*, prin robinetul *10*. Se închide robinetul *10*. Se rotește robinetul *3* astfel, încît reometrul *4* să nu comunice cu vasul *1*, ci cu atmosfera.

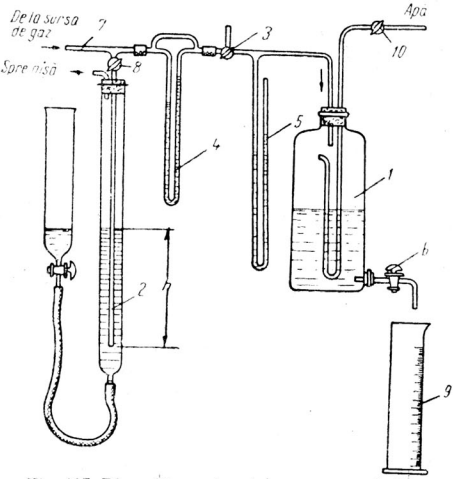


Fig. 105. Dispozitiv pentru etalonarea reometrelor :
1 — vas de aspirație ; *2* — manostat ; *3* — robinet cu trei căi ; *4* — reometru ; *5* — manometru ; *6* — robinet de scurgere ; *7* — teu ; *8* — robinet cu trei căi ; *9* — cilindru gradat ; *10* — robinet pentru admisia apei.

Se deschide robinetul *6*, lăsînd să se scurgă în cilindrul *9* o cantitate de apă. După echilibrarea presiunii din vasul *1* cu presiunea atmosferică, scurgerea trebuie să se oprească de la sine (în caz contrar se iau măsuri pentru asigurarea etanșeității sistemului). Apa scursă în cilindru se aruncă.

Se fixează apoi după voie înălțimea h a lichidului din manostat (debitul de gaz care trece prin reometru este proporțional cu h). Dispozitivul este astfel pregătit pentru etalonare.

*) Gazul pentru care se face etalonarea, trebuie să fie practic insolubil în apă. În caz contrar, la suprafața apei din vasul de aspirație *1*, trebuie să existe un strat de lichid protector, mai ușor decît apa.

Se trimite gazul în reometru prin teul *7*, reglîndu-l astfel, încît să se realizeze o ușoară barbotare în lichidul manostatului *2*. Se manevrează apoi robinetul *3*, pentru a pune în legătură reometrul *4* cu vasul de aspirație *1*, din care începe să curgă apă dezlocuită de gaz. Debitul apei se reglează continuu, cu ajutorul robinetului *6*, astfel încît denivelarea lichidului din manometrul *5* să se mențină continuu la zero în tot timpul determinării. Menținerea la zero a manometrului *5* asigură o denivelare constantă a lichidului reometrului *4* în tot timpul determinării, înlăturînd totodată și corecția de presiune pentru volumul de apă scurs în cilindru în unitatea de timp (respectiv pentru gazul care a trecut prin reometru în unitatea de timp). Se citește exact denivelarea lichidului din reometru.

În momentul în care se consideră terminată determinarea, se manevrează robinetul *3* în poziția inițială dinaintea începerii etalonării, întrerupînd astfel comunicarea reometrului *4* cu vasul *1*. După scurgerea ultimelor picături de apă, se închide robinetul *6*. Se oprește gazul.

Timpul de scurgere a apei din vasul *1* se cronometrează cît se poate de exact. Pornirea cronometrului coincide cu manevrarea robinetului *3*, pentru a pune în legătură reometrul *4* cu vasul *1*. Oprirea cronometrului coincide cu manevrarea robinetului *3* pentru întreruperea acestei legături.

Exemplul 7. La etalonarea unui reometru pentru azot s-au efectuat șapte determinări (la 21°C), obținîndu-se rezultatele din tabela 5.

Tabela 5

Etalonarea unui reometru pentru azot

Volumul de apă scurs (măsurat cu cilindrul gradat) V, ml	Timpul de scurgere a apei (cronometrat)		Debitul apei (gazului) la 21°C (calculat) Q, ml/min	Denivelarea lichidului din reometru (citită) Δh, mm
	s	min		
225	60	1	225	13
300	60	1	300	20
360	60	1	360	25
480	60	1	480	33
385	30	0,5	770	60
415	30	0,5	830	68
470	30	0,5	940	80

Să se construiască curba de etalonare a reometrului.

Curba de etalonare se construiește în coordonatele $Q—\Delta h$, în care: Q este debitul de apă (gaz), în ml/min; Δh—denivelarea lichidului din brațele reometrului, în mm.

Cu ajutorul datelor din tabela 5 se obține curba din fig. 106.

Observații. 1) Gazele nu se trimit în reometru direct din butelie, ci prin intermediul unui gazometru sau al unui vas-tampon, în scopul evitării fluctuațiilor de debit.

2) Pentru debite de gaz mai mari, robinetul *6* este adeseori înlocuit cu o clemă Mohr, pe tub de cauciuc, pentru a nu strangula secțiunea de scurgere a apei din vasul *1*.

3) În cazul în care nu se cere o etalonare riguroasă se pot introduce următoarele simplificări:

a) simplificarea aparaturii și deci a modului de lucru;

b) adoptarea datelor etalonării obținute cu ajutorul aerului, pentru oricare alt gaz, cu ajutorul unui factor de corecție.

Ambele simplificări se pot exemplifica prin procedeul următor: Din schema descrisă anterior (v. fig. 105) se scot teul *7* și manostatul *2*. Se umple vasul *1* cu apă. Se deschide robinetul *6*, lăsînd apa să se scurgă într-un vas oarecare. Datorită vidului creat prin scurgerea apei, aerul este aspirat în vasul *1*, trecînd prin reometrul *4* și producînd o denivelare Δh a lichidului din brațele acestuia. Se reglează denivelarea Δh la valoarea dorită, prin manevrarea corespunzătoare a robinetului *6*. Aparatura este pregătită pentru etalonare.

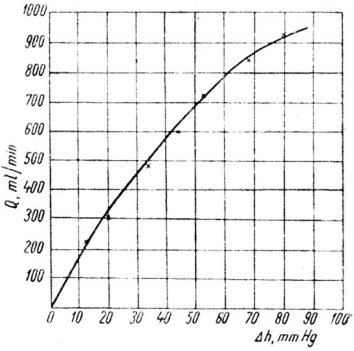


Fig. 106. Curba de etalonare a reometrului pentru azot.

În momentul pornirii cronometrului se pune sub robinetul *6* cilindrul gradat *9*. În momentul opririi cronometrului se închide robinetul *6*. Se citește volumul de apă scurs în cilindru între două cronometrări.

Exemplul 8. Pentru etalonarea unui reometru s-a folosit aer. Rezultatele determinărilor sînt trecute în tabela 6.

Tabela 6

Etalonarea unui reometru pentru aer

Volumul de apă scurs (măsurat) V, ml	Timpul de scurgere (cronometrat)		Debitul apei (aerului) calculat Q_{aer}, ml/min	Debitul bioxidului de carbon (calculat) Q_{CO_2}, ml/min	Denivelarea lichidului (citită) Δh, (mm)
	s	min			
100	60	1	100	$100 \times 0{,}81 = 81$	10
295	60	1	295	$295 \times 0{,}81 = 239$	24
550	60	1	550	$550 \times 0{,}81 = 445$	50
350	30	0,5	700	$700 \times 0{,}81 = 567$	63
440	30	0,5	880	$880 \times 0{,}81 = 731$	89

Se cere:

1) Să se construiască curba de etalonare a reometrului pentru aer.

2) Folosind datele etalonării pentru aer, să se construiască curba de etalonare pentru bioxid de carbon.

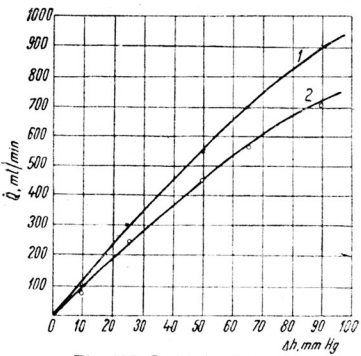


Fig. 107. Curbe de etalonare:
1 – curba pentru aer; 2 – curba corectată pentru bioxid de carbon.

Cu ajutorul datelor din tabela 6 se construiește curba de etalonare a reometrului pentru aer, ca în exemplul precedent (fig. 107).

La construirea curbei de etalonare a reometrului pentru bioxid de carbon, debitele obținute în cazul aerului se corectează conform relațiilor:

$$Q_{CO_2} = Q_{aer}\sqrt{\frac{\rho_{aer}}{\rho_{CO_2}}} = Q_{aer}\sqrt{\frac{M_{aer}}{M_{CO_2}}},$$

în care:

Q_{aer} este debitul de aer, în ml/min;
Q_{CO_2} — debitul de bioxid de carbon, în ml/min;
ρ_{aer} — densitatea aerului, în g/l;
ρ_{CO_2} — densitatea bioxidului de carbon, în g/l;
M_{aer} — masa moleculară a aerului, în g/mol;
M_{CO_2} — masa moleculară a bioxidului de carbon, în g/mol

Folosind relația de mai sus se obține, de exemplu, pentru $Q_{aer} = 100$ ml/min.

$$Q_{CO_2} = Q_{aer}\sqrt{\frac{M_{aer}}{M_{CO_2}}} = 100\sqrt{\frac{28{,}96}{44}} = 100\sqrt{0{,}658} =$$

$$= 100 \times 0{,}81 = 81 \text{ ml/min.}$$

În mod analog se corectează și celelalte debite, prin înmulțire cu factorul de corecție 0,81. Cu valorile corectate se construiește curba pentru CO_2 în aceleași coordonate (fig. 107).

4. Obținerea gazelor în laborator

Dispozitive pentru obținerea gazelor

Gazele, atunci cînd sînt necesare în cantități relativ mici, se obțin în dispozitive numite *generatoare de gaz*.

Gazul format în generator se trimite direct spre locul de întrebuințare, sau se încarcă în prealabil într-un gazometru de laborator. Gazometrul permite o reglare mai precisă a debitului de gaz.

Cel mai simplu generator de gaz (fig. 108) este format dintr-un vas conic de trompă *1*, dintr-o pîlnie *2* și dintr-un tub de evacuare a gazului *3*.

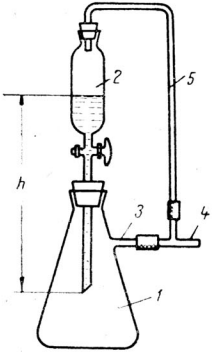


Fig. 108. Generator de gaz : *1* – vas de trompă ; *2* – pîlnie de separare ; *3* – tub de evacuare a gazului ; *4* – teu ; *5* – tub de sticlă curbat.

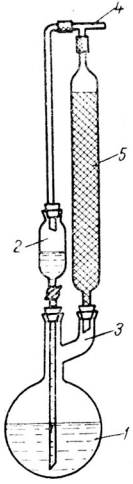


Fig. 109. Generator de gaz : *1* – balon Kleisen ; *2* – pîlnie de separare ; *3* – tub lateral pentru evacuarea gazelor ; *4* – teu ; *5* – coloană cu umplutură.

Dacă gazul care se evacuează prin tubul *3* întîmpină pe parcurs o rezistență prea mare (pentru învingerea căreia nu este suficientă coloana de lichid *h* din pîlnia de separare *2*, cu alte cuvinte dacă rezistența întîmpinată de gaz este mai mare decît ρh, ρ fiind densitatea lichidului din pîlnie, se recomandă cuplarea

pîlniei, cu tubul de evacuare printr-un teu *4* și un tub curbat *5*. În felul acesta se asigură curgerea lichidului din pîlnie.

În anumite cazuri, tubul *5* se înlocuiește cu o coloană cu umplutură *5*, ca în fig. 109 (de exemplu în cazul preparării acidului bromhidric).

În practica de laborator se folosesc adesea și generatoare de gaz cu funcționare oarecum automată. Mai obișnuit sînt aparatele Kipp (fig. 110 *a*, *b*) și aparatele din fig. 111, *a*, *b*, utilizate în special la obținerea acetilenei. Principiul lor de funcționare fiind asemănător, vor fi descrise concomitent.

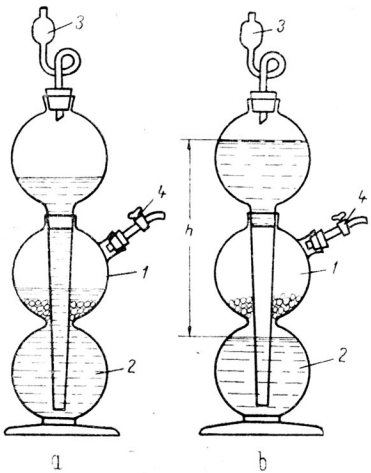


Fig. 110. Aparat Kipp :
1 — vas pentru material solid ; *2* — vas pentru lichidul de reacție ; *3* — pîlnie pentru introducerea lichidului de reacție ; *4* — robinet pentru evacuarea gazului.

Se introduce în vasul *1* materialul solid (bucăți) necesar pentru producerea unui anumit gaz.

Lichidul care urmează să reacționeze cu substanța solidă din vasul *1* se introduce în vasul *2* prin pîlnia, respectiv prin țuțul *3*, în cantitate suficientă pentru a veni în contact intim cu substanța solidă (figura 110, *a* și 111, *a*).

Dacă robinetul *4* este închis, gazul care se formează împinge lichidul în sus prin tubul central, pînă în momentul în care materialul solid rămîne descoperit și se întrerupe contactul dintre lichid și substanța solidă (fig. 110, *b* și 111, *b*). În acest moment se întrerupe generarea gazului, iar presiunea gazului din aparat are valoarea ρh (ρ este densitatea lichidului ; h este denivelarea acestuia).

Dacă robinetul *4* este deschis, presiunea gazului scade și lichidul vine din nou în contact cu solidul și, astfel, generarea gazului reîncepe.

În cazul în care este necesară generarea continuă și uniformă a gazului, care eventual trebuie să învingă și o rezistență apreciabilă, se procedează ca în fig. 108, adică se cuplează pîlnia 3 cu tubul de evacuare a gazului prin intermediul unui tub.

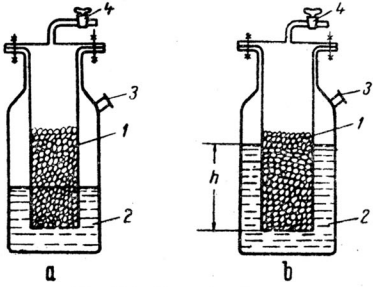


Fig. 111. Generator de gaz:
1 – vas pentru material solid; 2 – vas pentru lichidul de reacție; 3 – pîlnie pentru introducerea lichidului de reacție.

5. Uscarea gazelor

Reținerea umidității din gaze se face în special prin adsorbție pe corpuri solide numite adsorbanți. Adsorbanți cu eficacitate mare sînt oxidul de aluminiu și silicagelul, special activați.

Cele mai bune rezultate se obțin la uscarea cu oxid de aluminiu. După unele date, acest adsorbant depășește, la uscarea aerului, chiar și un deshidratant foarte eficace, cum este percloratul de magneziu anhidru; aerul uscat, după trecerea peste oxid de aluminiu, conține o cantitate de apă de numai 0,001 mg/l.

Unul dintre tipurile de oxid de aluminiu foarte eficace este bauxita activată la 370—400 °C.

Silicagelul este de asemenea un adsorbant activ. După uscare cu silicagel, aerul conține, după unele date, aproximativ 0,006 mg/l apă.

Foarte activ este silicagelul care conține, în cantitate mică, săruri de cobalt. În stare uscată, acest silicagel este colorat în albastru, iar saturat cu apă devine roz.

Adsorbanții, în comparație cu alți deshidratanți, prezintă o serie de avantaje: ei sînt, în general, chimic neutri; se regenerează ușor prin încălzire; nu sînt periculoși la manipulare și sînt ieftini.

În laborator se mai folosesc, ca deshidratanți, acidul sulfuric concentrat, clorura de calciu, pentoxidul de fosfor, hidroxizii de sodiu și de potasiu.

Pentoxidul de fosfor nu poate fi folosit la uscarea gazelor care conțin hidrocarburi nesaturate, întrucît poate provoca polimerizarea parțială a acestora.

Percloratul de magneziu anhidru (anhidronul) este un deshidratant eficace; el absoarbe apă pînă la 60% din greutatea sa. Fiind chimic neutru, poate fi folosit la uscarea gazelor cu caracter atît acid cît și bazic. Poate fi regenerat de cîteva ori prin încălzire în vid.

În tabela 7 sînt prezentate date orientative în legătură cu eficacitatea unor deshidratanți. Datele se referă la uscarea aerului.

Tabela 7

Umiditatea remanentă la uscarea aerului cu diferiți deshidratanți

Substanța deshidratantă	Conținutul în vapori de apă, g/m³	Substanța deshidratantă	Conținutul în vapori de apă, g/m³
Răcirea pînă la —194 °C	$1{,}6 \cdot 10^{-23}$	$CaCl_2$ (topită)	0,36
Răcirea pînă la —72 °C	0,016	H_2SO_4 (95,1%)	0,3
Răcirea pînă la —21 °C	0,045	H_2SO_4 (100%)	0,003
KOH (topit)	0,002	Al_2O_3 (activat)	0,001
MgO	0,008	$Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$	$2 \cdot 10^{-3}$
NaOH (topit)	0,16	$Mg(ClO_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$
CaO	0,2	P_2O_5	$2 \cdot 10^{-5}$
BaO	0,00065	Silicagelul	0,006
$CaCl_2$ (granulat)	1,5		

6. Păstrarea gazelor în laborator

Gazele pot fi păstrate în laborator în diferite dispozitive. Cantitățile mici de gaz (pînă la 1 l) se păstrează de obicei în pipete (fig. 95); cele de ordinul litrilor se păstrează în aspirator (fig. 97). Pentru păstrarea unor cantități de zeci de litri se folosesc gazometre de laborator. Cantități mai mari se păstrează în butelii metalice sub presiune.

Gazometrele de laborator se confecționează din metal sau din sticlă. Gazometrele metalice sînt mai rezistente decît cele de sticlă, însă, spre deosebire de acestea, sînt mai ușor supuse acțiunii corosive a gazelor.

Construcția unui gazometru metalic este reprezentată în fig. 112. Umplerea gazometrului cu gaz se face în felul următor: Robinetele *4*, *5* și *6* fiind deschise, iar robinetul *8* fiind închis, se introduce apă în rezervorul superior *2*, alimentat direct de la robinet prin tubul de cauciuc *7*. Pe măsura introducerii apei în rezervorul *1*, aerul este evacuat prin robinetul *6*.

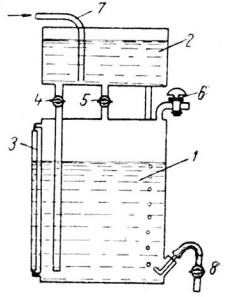


Fig. 112. Gazometru metalic:
1 — rezervorul inferior al gazometrului; *2* — rezervorul superior; *3* — tub de nivel; *4*, *5*, *6*, *8* — robinete; *7* — tub de cauciuc.

După umplerea cu apă a rezervorului *1*, se verifică etanșeitatea. Pentru aceasta se închid robinetele *4*, *5* și *6* și se deschide robinetul *8*. Dacă gazometrul este etanș, apa nu curge prin robinetul *8*.

Se leagă gazometrul de sursa de gaz prin intermediul robinetului *6*. Se deschide cu precauție robinetul *6*. Gazul se adună treptat la partea superioară a gazometrului, dezlocuind un volum corespunzător de apă, care curge, prin robinetul *8*, într-un cilindru gradat. După cantitatea de apă scursă se cunoaște cantitatea de gaz introdusă în gazometru.

Evacuarea gazului din gazometru se face după cum urmează. Se umple rezervorul *2* cu apă. Deschizînd robinetul *4*, apa pătrunde în rezervorul cu gaz *1*, evacuînd gazul prin robinetul *6*.

Gazometrele cu capacitatea pînă la 40 l pot fi confecționate cu mijloacele din laborator, folosind damigene de sticlă cu volum corespunzător. Construcția unui astfel de gazometru este reprezentată în fig. 113.

Umplerea gazometrului cu gaz se face ca și în cazul precedent. Robinetele *5* și *6* fiind deschise, se umple cu apă vasul *1*, prin robinetul *4*. Se închid apoi robinetele *4* și *5* și se sifonează apa prin robinetul *6* (care apoi se închide).

Se leagă robinetul *5* cu sursa de gaz.

Se deschide robinetul *6*. Se deschide apoi treptat și robinetul *5*. Gazul se strînge la partea superioară a gazometrului, dezlocuind un volum proporțional de apă, care se scurge, prin robinetul *6*, într-un cilindru gradat sau într-un vas oarecare.

La introducerea gazului, presiunea acestuia în vasul *1* nu trebuie să depășească cîțiva milimetri coloană de apă, pentru a

evita spargerea vasului. Acest lucru poate fi urmărit cu ajutorul manometrului 7. Evacuarea gazului se face introducînd apă prin robinetul 4, robinetul 5 fiind deschis.

Butelii (recipiente). Pentru înmagazinarea gazelor, se folosesc butelii, care sînt cilindri metalici cu fund rotund, prevăzuți cu un ventil de închidere.

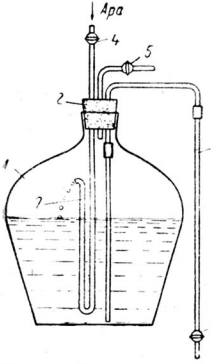


Fig. 113. Gazometru de sticlă: 1 – vas de sticlă; 2 – dop de cauciuc; 3 – sifon; 4, 5, 6 – robinete; 7 – manometru.

Capacitățile buteliilor variază de la 0,5 la 50 l. Buteliile au o serie de particularități constructive, în funcție de gazul înmagazinat: Aceste particularități se referă la: Condițiile de lichefiere a gazelor și la, proprietățile combustibile și explozive ale diferitelor gaze.

Condițiile de lichefiere a gazelor. Gazele pot fi clasificate, din acest punct de vedere, în gaze care pot fi lichefiate sub o presiune oarecare la temperatura obișnuită și gaze care, oricît de înaltă ar fi presiunea la care ar fi comprimate nu pot fi lichefiate decît dacă sînt răcite sub o anumită temperatură (numită temperatura critică), care diferă de la un gaz la altul.

Din prima categorie fac parte clorul, amoniacul, bioxidul de sulf, bioxidul de carbon etc. Din a doua categorie fac parte azotul, oxigenul, argonul etc.

Buteliile care conțin gaze din prima categorie sînt prevăzute, de obicei cu un tub interior care coboară de la ventil pînă aproape de fund.

Pentru celelalte butelii, un astfel de tub nu este necesar.

Proprietățile combustibile și explozive ale diferitelor gaze. Unele gaze sînt combustibile, iar altele nu sînt combustibile.

Gazele combustibile mai des folosite în laborator sînt hidrogenul și acetilena.

Buteliile pentru gaze combustibile au ștuțul ventilului prevăzut cu filetul pe stînga (diametrul 21,8 mm), iar cele pentru gaze necombustibile au filetul pe dreapta (diametrul 26,44 mm).

Astfel se preîntîmpină eventualele explozii care pot fi provocate prin comprimarea gazului combustibil într-o butelie în care s-a încărcat în prealabil oxigen sau aer.

Chiar dacă nu vine în contact cu oxigenul, prin comprimare la o presiune mai înaltă decît 1,5 at, acetilena poate provoca explozii. De aceea, acetilena se înmagazinează în butelii care conțin o masă absorbantă de kiselgur, îmbibată cu acetonă.

Este obligatorie marcarea buteliilor de gaze cu culori standardizate.

Reglarea debitelor de gaz. Debitele de gaz nu pot fi reglate numai prin manevrarea ventilului buteliilor. În acest scop se montează la ventilul buteliei, fie un ventil acicular, fie un reductor de presiune (fig. 114).

Ca și buteliile, reductoarele de presiune au culori diferite: roșie pentru hidrogen și pentru celelalte gaze combustibile, galbenă pentru amoniac albastră pentru oxigen.

Se precizează că reductoarele de oxigen pot fi folosite și pentru buteliile cu azot sau cu aer. În schimb, reductoarele de azot pot fi folosite pentru buteliile de oxigen, numai dacă au fost bine degresate în prealabil.

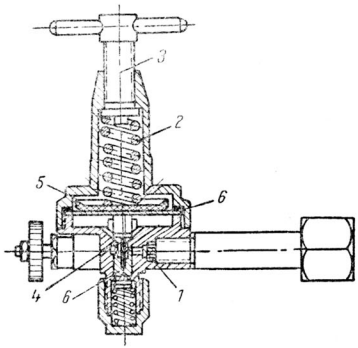


Fig. 114. Reductor de presiune:
1 — schimbător de căldură; *2* — arc de presare; *3* — șurub; *4* — știft; *5* — tijă de transmisie; *6* — supapă de reducție.

Reguli de mînuire a buteliilor. — buteliile trebuie prevăzute cu reductoare de presiune;

— deschiderea ventilului se face lent;

— se îndepărtează orice sursă de căldură din apropierea buteliei, la o distanță de peste 0,8 m. Este interzisă încălzirea buteliei la o temperatură mai înaltă decît 50 °C;

— cînd se lucrează cu oxigen, mîinile și halatul trebuie degresate, deoarece oxigenul poate provoca aprinderea grăsimilor;

— buteliile se fixează la locul de lucru cu brățări speciale;

— se interzice folosirea buteliilor cu termen depășit (după doi ani de la data ultimului control, marcată pe butelie, este necesară o nouă verificare).

CAPITOLUL IX

ANALIZA GAZELOR

A. DISPOZITIVE FOLOSITE ÎN ANALIZA GAZELOR

Biureta este partea esențială a dispozitivelor de analiză volumometrică a gazelor, servind la determinarea volumului gazelor de analizat. În cele mai multe cazuri, biureta este un tub de 100 ml, împărțit în mililitri și subdiviziuni. Gradațiile tubului indică direct procentele volumetrice ale componenților gazului.

Partea superioară a biuretei se termină cu un robinet cu trei căi, care leagă biureta cu pipetele de absorbție și cu atmosfera. Partea inferioară comunică, printr-un tub de cauciuc, cu un vas de nivel.

Forma biuretei de gaz este determinată, de cele mai multe ori, de compoziția gazului supus analizei. De exemplu, dacă în cursul analizei toți componenții amestecului gazos trebuie absorbiți, biureta trebuie să aibă aceeași secțiune, pe toată lungimea ei.

În cazul cînd, în cursul analizei, o fracțiune importantă din amestecul gazos nu este absorbită (de exemplu azotul), biureta este lărgită pe o porțiune și apoi continuată cu o porțiune de secțiune mai mică. Astfel se micșorează înălțimea biuretei și se mărește precizia citirilor.

Precizia măsurării crește mult, dacă se folosește o biuretă dublă. Biureta dublă este formată din două biurete care se unesc la partea superioară printr-o țeavă comună, iar la partea inferioară, fiecare biuretă este prevăzută cu cîte un robinet independent (fig. 115). Una dintre biurete are cîteva porțiuni lărgite, care au un volum determinat (de exemplu porțiuni a cîte 20 ml). Cealaltă biuretă este gradată și are un volum de 20—22 ml, fiecare mililitru fiind subîmpărțit în 20 de părți. Această biuretă servește la măsurarea exactă a restului de gaz, care n-a fost reținut în biureta cu volum mai mare.

Precizia măsurării este influențată mult de variația temperaturii și, mai puțin, de variația presiunii (care în timpul cîtorva determinări rămîne practic constantă).

Pentru evitarea erorilor datorite variației temperaturii, de cele mai multe ori este suficientă introducerea biuretei într-o manta cu apă distilată, prevăzută cu un termometru. Corecțiile se fac în acest caz, prin calcul, și anume: se citesc temperaturile la începutul și la sfîrșitul determinării. Se aduc volumele inițial și final la condițiile normale și cu aceste date se calculează conținutul procentual al gazului.

Pipetele de absorbție servesc la reținerea componenților a căror concentrație se determină din amestecul de gaze.

Cele mai răspîndite sînt pipetele în formă de U.

Pipeta în formă de U (fig. 116) se compune din două vase care comunică pe la partea inferioară. Vasul *1* comunică, prin tubul capilar *3* și robinetul *4*, cu biureta de gaz. Vasul *2* comunică direct cu atmosfera. El servește la înmagazinarea lichidului absorbant atunci cînd acesta este împins din vasul *1*, de către gazul din biuretă. Gazul trece din biuretă în vasul *1* prin ridicarea vasului de nivel.

Umplutura din vasul *1*, constituită din mici tuburi de sticlă, servește la mărirea suprafeței de absorbție.

Fig. 115. Biuretă dublă.

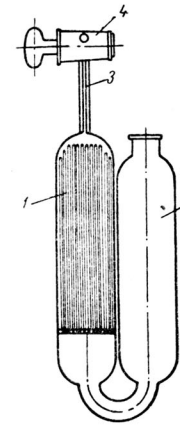


Fig. 116. Pipetă de absorbție:
1 și *2* – vase comunicante; *3* – tub capilar; *4* – robinet.

Dispozitivele de ardere sînt folosite pentru determinarea unui component dintr-un amestec de gaze, în cazul cînd nu este reținut de nici un absorbant specific. Componentul de analizat este transformat, în acest caz, prin ardere, în alt component gazos, care poate fi apoi absorbit.

Această metodă se aplică în cazul hidrogenului, al metanului, al omologilor lui și al oxidului de carbon. În dispozitivele

curente de ardere, arderea gazului se produce, fie în prezența oxidului de cupru, fie cu ajutorul unui exces de oxigen în prezența unor catalizatori (în special de platină și de paladiu), sau prin metoda exploziei.

B. METODE DE ANALIZA A GAZELOR

Analiza unui amestec de gaze constă în determinarea cantităților componenților amestecului dintr-un volum dat, adică a concentrației fiecărui component. Concentrațiile componenților gazoși se exprimă, de obicei, în procente de volum.

Metodele de analiză a amestecurilor de gaze se bazează pe o serie de proprietăți chimice și fizice ale gazelor. De aceea, ele pot fi grupate în următoarele categorii: metode chimice și metode fizice.

Metodele chimice de analiză au la bază reacții chimice specifice fiecărui gaz. Aceste reacții chimice sînt însoțite, fie de variații de volum ale amestecului gazos, proporționale cu cantitatea componentului care se determină, fie de formarea unui alt compus chimic, ușor de determinat.

Metodele fizice se bazează pe determinarea variației unei proprietăți fizice a componentului gazos care se analizează, variație proporțională cu concentrația componentului.

Există și metode de analiză care se bazează pe o îmbinare corespunzătoare atît a proprietăților chimice cît și a celor fizice ale componentului gazos respectiv.

Această clasificare convențională permite o mai bună înțelegerea a principiilor care stau la baza metodelor de analiză a gazelor, și o sistematizare a acestora. În cele ce urmează se va da o atenție deosebită metodelor chimice de analiză, deoarece acestea sînt cele mai caracteristice, sînt folosite curent în practica de laborator și constituie un etalon permanent al metodelor fizice. În ce privește metodele fizice de analiză, acestea prezintă avantajul că pot fi adaptate mai ușor pentru indicarea și înregistrarea continuă a concentrației gazelor din amestec. De aceea importanța lor în tehnologia chimică modernă este din ce în ce mai mare. Totuși, etalonarea și controlul lor periodic se fac numai pe baza metodelor chimice.

Metodele fizice de analiză a gazelor nu sînt descrise în lucrarea de față, excepție făcînd analiza cromatografică a gazelor care a fost descrisă sumar în Cap. III.

C. METODE CHIMICE DE ANALIZĂ

Metodele chimice de analiză a componenților unui amestec de gaze pot fi împărțite în două mari categorii:

— metode bazate pe măsurarea sau pe calculul variației de volum a amestecului gazos;

— metode bazate pe determinarea în soluție a componenților gazoși absorbiți.

1. **Metode bazate pe măsurarea sau pe calculul variației de volum** (volumometrice)

Dacă se barbotează un volum V, bine determinat, dintr-un amestec gazos, printr-un reactiv care reține volumul v al unuia dintre componenții gazoși ai amestecului, concentrația, exprimată în procente de volum, a componentului respectiv, este prin definiție $\frac{v}{V}100$.

De exemplu, dacă se măsoară într-o biuretă gradată un volum de 120 ml amestec format din aer și bioxid de carbon și apoi se barbotează amestecul printr-o soluție de hidroxid de potasiu, acesta reacționează cu bioxidul de carbon, dînd carbonat de potasiu. Prin reintroducerea amestecului gazos în biuretă, se constată că volumul acestuia a scăzut de la 120 la 93 ml. Dacă timpul de barbotare a fost suficient de lung pentru reținerea completă a bioxidului de carbon, atunci diferența 120—93=27 ml reprezintă bioxidul de carbon reținut în soluția de hidroxid. Concentrația bioxidului de carbon din amestec este deci:

$$\frac{27}{120}100=22{,}5\,\%.$$

Din exemplul de mai sus rezultă că orice dispozitiv de analiză volumometrică a gazelor, indiferent de forma lui constructivă, trebuie să fie prevăzut cu:

— un dispozitiv de măsurare a volumului de gaz luat pentru analiză;

— un vas de reacție (de absorbție) care conține reactivul specific pentru componentul gazos a cărui concentrație se determină.

Formele constructive ale dispozitivelor de analiză a gazelor diferă între ele datorită mai multor factori, dintre care mai importanți sînt:

— viteza reacției dintre componentul gazos care se determină și reactivul specific;

— ordinul de mărime al concentrației componentului sau a componenților gazoși care se analizează;

— existența unor operații sau a unor reacții care preced reacție principială; de exemplu, metanul, înainte de a fi determinat, trebuie ars pînă la bioxid de carbon, care reacționează apoi cu hidroxidul de potasiu, absorbindu-se.

a. *Analize cu dispozitive în care reacția dintre componentul sau componenții care se determină și reactivii (absorbanții) respectivi este relativ lentă.*

Principiul metodei. Amestecul gazos care se analizează este aspirat în biureta gradată *1* (fig. 117) de volum perfect cunoscut *V* (pentru comoditatea determinării, volumul biuretei se alege de obicei de 100 ml).

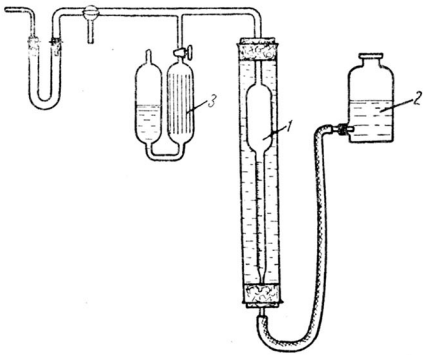


Fig. 117. Schema de principiu a analizei volumometrice: *1* — biuretă de gaz; *2* — vas de nivel; *3* — pipetă de absorbție.

Prin ridicarea și coborîrea succesivă a vasului de nivel *2* (umplut cu un lichid care nu absoarbe componenții amestecului gazos care se analizează), amestecul gazos este barbotat de mai multe ori prin soluția (reactivul) din pipeta de absorbție *3; această soluție reacționează numai cu componentul gazos a cărui concentrație trebuie determinată.*

Datorită acestei reacții, componentul care se determină este total absorbit, astfel încît volumul amestecului gazos inițial scade

în mod corespunzător. Volumul absorbit v se măsoară cu ajutorul biuretei gradate *1.*

Raportul $\frac{v}{V} 100 = \frac{\text{volumul de gaz absorbit (reactionat)}}{\text{volumul inițial al amestecului (volumul biuretei)}} =$ = concentrația volumetrică a componentului gazos care se determină.

Observații. 1. Barbotarea amestecului gazos prin pipeta *3* se face pînă la absorbția totală a componentului care se analizează, ceea ce se verifică cu ajutorul biuretei *1.*

2. Cu ajutorul acestui dispozitiv se poate analiza un număr mai mare de gaze, prin adaptarea mai multor pipete *3,* fiecare conținînd reactivul specific fiecărui component gazos care se determină.

Dispozitivele care folosesc acest principiu de analiză pot să aibă și alte forme constructive, după cum se va vedea din descrierea principalelor dispozitive de analiză :

— aparatul GH-1 (Orsat) și variantele lui perfecționate ;

— aparatul Hempel ;

— biureta Bunte.

Aparatul GH-1 (Orsat). Într-o ramă transportabilă de lemn (fig. 118) sînt prinse biureta de gaz *1,* sticla de nivel *2* și pipetele de absorbție *3, 3', 3''.*

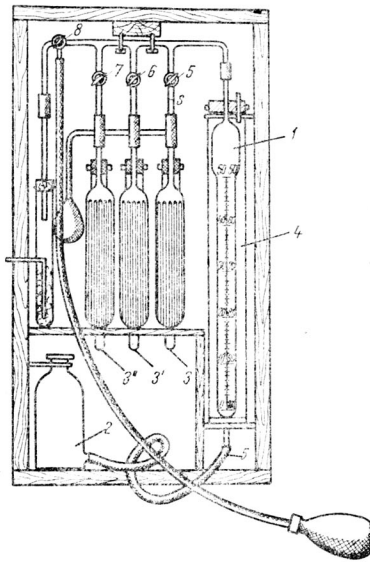


Fig. 118. Aparat GH-1 (Orsat) :
1 — biuretă de gaz ; *2* — vas de nivel ; *3, 3', 3''* — pipete de absorbție ; *4* — manta de apă ; *5, 6, 7, 8* — robinete.

Biureta de gaz are un volum de 100 ml. Ea este lărgită la partea superioară și gradată, pe porțiunea îngustă, în diviziuni de 0,2 ml. La partea superioară, biureta comunică printr-un tub capilar cu pipetele de absorbție, iar la partea inferioară comunică cu vasul de nivel. Biureta este așezată într-o manta de apă *4,* pentru atenuarea variațiilor de temperatură. Pipetele de absorbție

sînt formate din două tuburi legate în formă de U. Pentru a evita contactul direct cu aerul din mediul exterior, unul dintre tuburile pipetei este prevăzut cu un balon de cauciuc subțire.

Aparatele Orsat obișnuite au trei sau patru pipete de absorbție: pipeta cu soluție de hidroxid de potasiu pentru absorbția bioxidului de carbon; pipeta cu soluție cuproamoniacală pentru absorbția oxidului de carbon; pipeta cu soluție de pirogalol pentru absorbția oxigenului; pipeta cu oleum sau cu apă de brom pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate.

Umplerea pipetelor cu reactivi (soluții absorbante). Se umple vasul de nivel *2* cu lichidul de închidere (apă acidulată cu puțin acid clorhidric și colorată cu cîteva picături de metiloranj). Se închid robinetele *5*, *6* și *7* și se deschide robinetul *8*. Se umple biureta de măsurare *1* cu lichid de închidere, prin ridicarea vasului de nivel *2*. Se închide robinetul cu trei căi *8*. Se toarnă în prima pipetă *3* aproximativ 150 ml soluție absorbantă.

Se deschide robinetul *5* dintre pipetă și tubul capilar de legătură; aerul care a fost în pipetă trece în biuretă, iar soluția absorbantă se ridică în pipetă. Se închide robinetul în momentul în care lichidul a ajuns la semnul *s* (trasat sub robinetul pipetei).

Se repetă operațiile de mai sus pentru pipetele următoare.

Luarea probei de gaz. Se umple biureta de măsurare *1* cu lichidul de închidere, ridicînd vasul de nivel *2* și deschizînd robinetul *8*. Se face legătura cu sursa de gaz. Se așteaptă cîteva secunde pentru ca gazul să iasă în atmosferă prin robinetul *8*. Se fixează robinetul *8* în poziția de legătură dintre sursa de gaz și biureta *1*. Lăsînd în jos vasul de nivel *2*, se umple biureta de măsurare *1* cu gazul de analizat, pînă sub semnul zero, apoi se închide robinetul *8*. Se comprimă gazul din biuretă pînă în dreptul diviziunii zero, prin ridicarea sticlei de nivel. Se strînge cu mîna cauciucul de legătură *5*. Se pune în legătură, timp de o fracțiune de secundă, biureta *1* cu atmosfera, prin manevrarea rapidă a robinetului *8*; astfel, excesul de gaz, care se află sub o ușoară suprapresiune, iese afară, rămînînd în biureta *1* exact 100 ml gaz la presiunea atmosferică.

Se verifică volumul gazului din biuretă, aducînd lichidul din biureta *1* și din vasul de nivel *2* la același nivel. În acest mod se constată că în biuretă se găsesc 100 ml gaz la presiunea și temperatura laboratorului.

Ridicînd vasul de nivel *2* și deschizînd robinetul *5*, care pune în legătură biureta *1* cu pipeta pentru absorbția bioxidului de carbon, se trece gazul în această pipetă, unde se ține 2—3 min.

Prin ridicarea și coborîrea consecutivă a vasului de nivel *2*, gazul de analizat se deplasează între biureta *1* și pipeta de absorbție a bioxidului de carbon. Astfel, bioxidul de carbon, venind în contact intim și prelungit cu lichidul absorbant (soluția de KOH), este reținut complet.

Pentru citirea volumului de CO_2 absorbit se lasă în jos vasul de nivel *2*, pînă în momentul în care lichidul absorbant din pipetă ajunge la semnul *s*. În felul acesta, gazul de analizat este readus complet în biureta *1*.

Se ridică vasul de nivel *2*, la același nivel cu lichidul din biureta *1* și se citește volumul de CO_2 absorbit. Absorbția se consideră terminată cînd două citiri consecutive sînt identice.

Se trece la absorbția componentului următor, repetînd operațiile arătate, punînd în legătură biureta *1* cu pipeta următoare de absorbție. Se recomandă ca lichidul absorbant să nu atingă robinetele pipetelor; astfel se evită înțepenirea robinetelor.

Corecție pentru spațiile moarte. Prin spații moarte se înțelege volumul tubului capilar de legătură care, deși plin cu gazul de analizat, nu a fost luat în consideratie; în realitate s-a analizat mai mult gaz decît cel măsurat în biuretă (100 ml), la care se raportează apoi rezultatele. Diferența se datorește tocmai volumului capilarului de legătură.

Pentru determinarea acestui spațiu se face analiza aerului curat (este preferabil să se ia aer de afară, nu din laborator).

Să se presupună că, analizînd aerul, s-a găsit a % oxigen.

Știind că aerul are 20,8% oxigen, se deduce volumul real al aerului analizat, din care, scăzînd 100 ml, se găsește volumul spațiilor moarte v.

100 ml aer conțin 20,8 ml oxigen,

$100+v$ ml aer conțin a ml oxigen,

sau

$$\frac{100}{100+v} = \frac{20,8}{a}.$$

Pentru analize precise se va ține seamă de volumul spațiilor moarte determinat în acest mod.

Aparat Orsat cu tub de ardere și patru pipete de absorbție

Aparatul GH-1 (Orsat) descris înainte se folosește, de obicei, pentru determinarea amestecurilor care conțin bioxid de carbon, oxid de carbon, oxigen, azot. Ordinea determinării este următoarea:

Bioxidul de carbon se absoarbe în prima pipetă de absorbție *3* care conține soluție 30% de hidroxid de potasiu.

Oxigenul se absoarbe în pipeta a doua *3'*, care conține o soluție de pirogalol.

Oxidul de carbon se absoarbe în pipeta *3''* care conține o soluție cuproamoniacală.

Dacă amestecul gazos mai conține, afară de componenții enumerați și alți componenți, de exemplu metan, hidrogen, hidrocarburi nesaturate, construcția aparatului GH-1 trebuie îmbunătățită, în sensul că aparatul GH-1 trebuie prevăzut cu un tub capilar *5* (fig. 119) de cuarț sau de sticlă greu fuzibilă, umplut cu azbest platinat sau paladat, în care are loc arderea metanului, a hidrogenului și a oxidului de carbon.

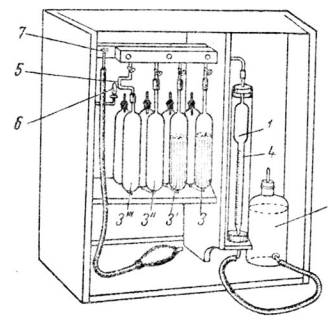


Fig. 119. Aparat GH-1 perfecționat:
1 – biuretă de gaz; *2* – vas de nivel; *3* – pipete de absorbție; *4* – manta de apă; *5* – tub de cuarț cu azbest platinat; *6* – bec de gaz; *7* – robinet.

Numărul pipetelor de absorbție trebuie să fie cel puțin patru. Există și aparate mai complete, de exemplu aparatul sovietic VTI, la care se lucrează cu șapte pipete de absorbție.

Dispozitivul de analiză, prevăzut cu tub de ardere și cu patru pipete de absorbție, este reprezentat în fig. 119.

Principiul și modul de funcționare sînt practic identice cu cele ale aparatului GH-1 (Orsat).

Mersul determinării. Proba de gaz pentru analiză se ia ca și pentru aparatul descris anterior.

Se presupune că proba conține bioxid de carbon, oxid de carbon, oxigen, azot, hidrocarburi nesaturate, metan și hidrogen.

Ordinea determinării este următoarea:

— Bioxidul de carbon se absoarbe în soluția de hidroxid de potasiu din pipeta *3*.

— Hidrocarburile nesaturate se absorb în apa de brom din pipeta *3'*. După absorbția acestora, înainte de a se măsura volumul hidrocarburilor absorbite, amestecul gazos se trece prin hidroxidul din pipeta *3*, astfel încît vaporii de brom care s-au degajat din apa de brom să fie absorbiți.

— Oxigenul se absoarbe în soluția de pirogalol conținută în pipeta *3''*.

— Oxidul de carbon, metanul și hidrogenul, se determină concomitent prin ardere (combustie) în tubul capilar *5*, umplut cu azbest platinat. În acest scop se procedează în felul următor:

Se ridică încet sticla de nivel *2*, deschizîndu-se totodată și robinetul *7* (toate celelalte robinete sînt bineînțeles închise). În felul acesta, o parte din amestecul gazos luat pentru analiză, aflat în biureta *1*, se elimină în atmosferă.

Se închide robinetul *7* și se măsoară exact volumul de gaz rămas în biureta *1*. Se presupune că volumul rămas este de 20 ml.

Se deschide din nou robinetul *7* și, prin coborîrea vasului de nivel *2*, se absoarbe o cantitate de aer. Apoi se închide robinetul *7* și se măsoară volumul amestecului de gaze din biureta *1*, după introducerea aerului. Se presupune că noul volum este de 95 ml.

Eliminarea unei părți din proba luată pentru analiză, urmată de introducerea unei cantități de aer, este necesară pentru combustia completă a componenților combustibili din proba de analizat (CO, CH_4, H_2).

Se pune în legătură biureta *1* cu tubul capilar *5*, conținînd azbest platinat. Tubul capilar se aduce la o incandescență slabă cu ajutorul becului de gaz *6*.

Se trece gazul de analizat, din biureta *1* prin tubul capilar *5*, în pipeta *3'''*, care conține apă distilată pentru răcirea gazului. Trecerea gazului prin tubul capilar *5* trebuie să se facă lent și de mai multe ori pentru a asigura arderea completă a componenților combustibili. Acest lucru se realizează prin ridicarea treptată a vasului de nivel *2*, cînd gazul este împins, prin tubul capilar incandescent, în pipeta *3'''*, urmată de coborîrea treptată a vasului de nivel *2*, cînd gazul este aspirat din nou în biureta *1* etc.

De obicei, gazul trebuie să circule între biureta *1* și pipeta *3'''*, prin tubul incandescent *5*, de 4—5 ori.

După terminarea combustiei se stinge becul de gaz și se răcește treptat gazul deplasîndu-l în continuare între biureta *1* și pipeta *3'''*. Răcirea se consideră terminată cînd volumul gazului citit în biuretă rămîne constant.

După răcire se aspiră gazul din pipeta *3'''* în biureta *1*, astfel încît nivelul apei din pipeta *3'''* să fie readus la semnul inițial. Se citește exact volumul gazului răcit.

Se determină apoi bioxidul de carbon rezultat prin arderea componenților combustibili, absorbindu-l în soluția alcalină din pipeta *3*.

Se determină oxigenul rămas din aerul introdus pentru combustie, prin absorbție în soluția de pirogalol din pipeta *3''*.

Se efectuează calculul.

Exemplu de calcul. Pentru analiza unui amestec de gaze s-au luat 100 ml.

Prin absorbție directă s-au determinat, în ordinea arătată mai înainte, volumele următorilor componenți:

— volumul de bioxid de carbon, $V_{CO_2} = 6$ ml;

— volumul de oxigen $V_{O_2} = 4$ ml;

— volumul de hidrocarburi nesaturate, $V_{C_nH_m} = 0$ ml.

Din cantitatea de gaz rămasă după absorbția CO_2 și O_2 s-au lăsat în biuretă 20 ml (restul evacuîndu-se în atmosferă în modul arătat).

După introducerea în biureta *1* a aerului necesar combustiei, volumul a crescut la 95 ml.

După combustie, volumul amestecului gazos din biureta *1* a scăzut la 86,89 ml.

După absorbția suplimentară în hidroxid de potasiu, apoi în pirogalol, s-au determinat respectiv $v'_{CO_2} = 6{,}22$ ml, $v'_{O_2} = 10{,}31$ ml.

Să se determine compoziția procentuală a amestecului gazos luat pentru analiză.

Rezolvare:

Volumul de aer introdus pentru combustie:

$$95 - 20 = 75 \text{ ml.}$$

Volumul de oxigen aflat în aerul de combustie (se consideră procentul de O_2 în aer 21%):

$$0{,}21 \times 75 = 15{,}75 \text{ ml.}$$

Volumul de oxigen consumat pentru combustie, a:

$$15{,}75 - 10{,}31 = 5{,}44 \text{ ml.}$$

Volumul de bioxid de carbon rezultat prin combustie, b:

6,22 ml (s-a citit direct).

Contracția de volum după combustie, c:

$$95 - 86{,}89 = 8{,}11 \text{ ml.}$$

Volumul de bioxid de carbon existent inițial în gazul de analizat:

6 ml (s-a citit direct).

Volumul de oxigen existent inițial în gazul de analizat:

4 ml (s-a citit direct).

Pentru calculul volumului celorlalți componenți, respectiv CO, CH_4 și H_2, se scriu reacțiile de ardere respective:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 \qquad (I)$$

$$CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O \qquad (II)$$

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \qquad (III)$$

Din aceste ecuații rezultă:

1 volum CO — →necesită 0,5 volume O_2 / →rezultă 1 volum CO_2

1 volum CH_4 — →necesită 2 volume O_2 / →rezultă 1 volum CO_2

1 volum H_2 — →necesită 0,5 volume O_2 / →rezultă 0 volume CO_2

Notații

a — volumul de oxigen consumat pentru combustie;
b — volumul de bioxid de carbon rezultat prin combustie;
c — micșorarea volumului total prin combustie.

Din reacțiile de mai sus (I), (II), (III) rezultă:

$$a = 2\,CH_4 + 0{,}5\,CO + 0{,}5\,H_2;$$

$$b = 1\,CH_4 + 1\,CO;$$

$$c = 2\,CH_4 + 0{,}5\,CO + 1{,}5\,H_2.$$

Prin rezolvarea acestor ecuații se obține:

volumul de oxid de carbon $v'_{CO} = \frac{4b - 3a + c}{3}$ ml;

volumul de metan $v'_{CH_4} = \frac{3a - b - c}{3}$ ml;

volumul de hidrogen $v'_{H_2} = (c - a)$ ml.

Deoarece aceste volume sînt conținute, în cazul nostru, în volumul rezidual de 20 ml (restul a fost evacuat în atmosferă) ele trebuie aduse la volumul inițial al amestecului de componenți combustibili, egal cu 100—6—4 = 90 ml, adică trebuie înmulțite cu raportul

$$\alpha = \frac{90}{20} = 4{,}5.$$

Rezultă:

$$v_{CO} = 4{,}5\, v'_{CO} = 4{,}5\, \frac{4 \times 6{,}22 - 3 \times 5{,}44 + 8{,}11}{3} = 25 \text{ ml.}$$

$$v_{CH_4} = 4{,}5 v'_{CH_4} = 4{,}5\, \frac{3 \times 5{,}44 - 6{,}22 - 8{,}11}{3} = 3 \text{ ml.}$$

$$v_{H_2} = 4{,}5\ v'_{H_2} = 4{,}5\,(8{,}11 - 5{,}44) = 12 \text{ ml.}$$

Volumul de azot v_{N_2} se determină prin diferență:

$$v_{N_2} = 100 - (v_{CO_2} + v_{O_2} + v_{CH_4} + v_{CO} + v_{H_2}) = 100 - (6 + 4 + 3 + 25 + 12) = 50 \text{ ml.}$$

Deoarece aceste volume se raportează la 100 ml amestec inițial luat pentru analiză, valorile lor sînt numeric egale cu concentrațiile procentuale respective.

Compoziția procentuală volumetrică a amestecului analizat este deci:

$$CO_2 = 6\%\ ;\ O_2 = 4\%\ ;\ CH_4 = 3\%\ ;$$
$$CO = 25\%\ ;\ H_2 = 12\%\ ;\ N_2 = 50\%.$$

În afară de aparatul GH-1 (Orsat) și variantele lui perfecționate se mai folosesc și alte dispozitive volumometrice, ca aparatul Hempel și biureta Bunte.

Principial, aceste dispozitive nu diferă între ele. Deosebirile sînt de ordin constructiv: Aparatul GH-1 are toate piesele montate fix. Biureta aparatului este pusă în legătură cu pipetele de absorbție prin intermediul unui tub de distribuție.

Aparatul Hempel (v. fig. 120) nu are tub de distribuție. Pentru fiecare determinare, pipeta cu soluția absorbantă corespunzătoare se adaptează direct la biuretă. Aparatul Hempel are o biuretă mai lungă decît aparatul Orsat, ceea ce mărește precizia determinărilor.

Analizatorul (pipeta) Bunte (v. fig. 123) are particularitatea că funcționează totodată și ca pipetă de absorbție.

Aparatul Hempel. Aparatul Hempel, reprezentat în fig. 120, se compune din următoarele piese:

Biureta de gaz *1*, este un tub de circa 60 cm lungime, avînd un volum de 100 ml, gradat în diviziuni de 0,2 ml. La partea superioară este prevăzut cu un tub capilar și cu un robinet cu trei căi. Prin una dintre căile robinetului, biureta comunică cu sursa de gaz; prin cealaltă, cu pipetele absorbante. Pentru ate-

nuarea variațiilor de temperatură, biureta este introdusă într-o manta de apă *4*.

Tubul de nivel are aproximativ aceeași lungime cu biureta, însă volumul este ceva mai mare. El poate fi înlocuit cu un vas de nivel *2*, ca în cazul aparatului Orsat.

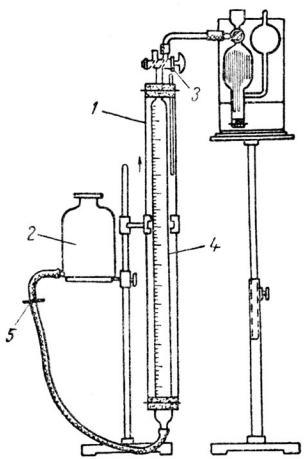


Fig. 120. Aparat Hempel :
1 – biuretă de gaz ; *2* – vas de nivel , *3* – robinet ; *4* – manta de apă ; *5* – clemă.

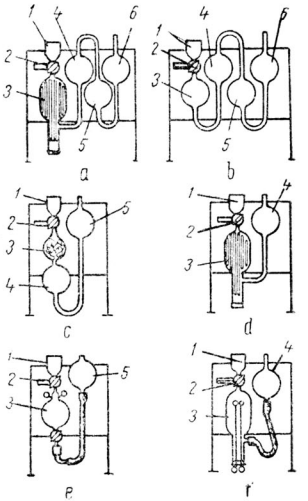


Fig. 121. Pipete de absorbție :
a, b – pentru absorbanți care trebuie izolați de aer ; *c* – pentru absorbția hidrocarburilor nesaturate ; *d* – pentru absorbția pe corpuri solide ; *e, f* – pentru analiza prin combustie ; *1* – pîlnie pentru turnarea soluției ; *2* – robinet ; *3* – bulă în care intră gazul ; *4* – bulă în care este împinsă soluția ; *5* și *6* – bule pentru apă.

Pipetele de absorbție au forme diferite, după natura componentului care se determină și după metoda întrebuințată.

O pipetă de absorbție este formată din două sau din patru baloane de 100—200 ml (fig. 121, *a, b, c, d, e, f*) situate la niveluri diferite (cînd gazul este adus în balonul inferior, lichidul este împins în balonul superior) și dintr-un tub capilar în formă de U, care arată nivelul lichidului absorbant la începutul determinării. Legătura cu biureta de gaz se face printr-un tub capilar

îndoit de două ori în unghi drept și legat (sticlă pe sticlă) printr-o legătură de cauciuc.

Pipetele cu patru baloane se folosesc numai în cazul cînd absorbantul trebuie ferit de contactul cu atmosfera (de exemplu pirogalolul). Lichidul protector (de exemplu apa) este situat în ultimele două baloane. În anumite cazuri, fără ca principiul de funcționare să fie schimbat, pipetele suferă mici modificări, și anume:

— pentru a mări suprafața de absorbție, între capilar și primul balon se intercalează un mic balon cu mărgele de sticlă (de exemplu la absorbția hidrocarburilor nesaturate în acid sulfuric fumans) (fig. 121, *c*);

— pentru absorbția pe corpuri solide, balonul inferior este înlocuit cu un flacon, prevăzut la partea de jos cu o deschidere prin care se introduc corpurile solide de exemplu pentru absorbția oxigenului, bastoane de fosfor în apă (fig. 121, *d*);

— pentru determinarea prin combustie a unui component din amestecul gazos, balonul inferior este înlocuit cu un flacon prevăzut cu o spirală de platină, care se aduce la incandescență, cu ajutorul unui inductor. În acest caz se înlocuiește balonul superior cu un vas de nivel. Ca lichid de închidere se folosește mercurul (de exemplu pentru arderea hidrogenului sau a metanului) (fig. 122, *f*).

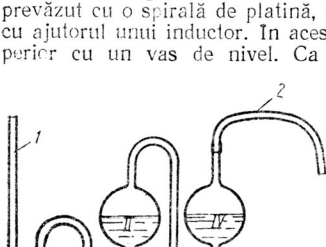


Fig. 122. Umplerea pipetelor cu lichid absorbant:
1 — tub capilar; *2* — tub de cauciuc.

Umplerea pipetelor. Pipetele *c*, *d*, *e*, *f* se umplu ușor cu o cantitate de soluție absorbantă, suficientă pentru ca balonul inferior să fie plin cu lichid. Suflînd prin tubul de deasupra balonului superior, se aduce lichidul în tubul capilar pînă la o anumită înălțime.

Umplerea pipetelor cu patru baloane este mai dificilă și pentru această operație se folosește schema reprezentată în fig. 122. Printr-un tub scurt de cauciuc se leagă o pîlnie cu gîtul subțire de tubul capilar *1* al pipetei. La celălalt capăt se leagă un tub de cauciuc *2*. Turnînd soluția absorbantă prin pîlnie și aspirînd prin tubul de cauciuc *2*, se aduce în baloanele *I* și *II* o cantitate de lichid suficientă pentru umplerea completă a balonului *I*. Se încearcă din timp în timp dacă canti-

tatea de lichid este suficientă, oprind turnarea lichidului și suflînd încet prin tubul de cauciuc *2*.

Cînd s-a adus lichid suficient în pipete, se aspiră din nou prin tubul *2*, astfel ca balonul *II* să fie plin cu lichid absorbant. Ținînd strîns tubul de cauciuc *2*, se desface pîlnia. Se astupă cu degetul deschizătura tubului capilar *1* și se lasă liber tubul de cauciuc *2*.

Printr-o pîlnie cu gîtul subțire se toarnă, prin tubul *2*, o cantitate de apă distilată, suficientă ca să umple balonul *IV*. Eliberînd deschiderea *1*, lichidul absorbant din balonul *II* trece în balonul *I*, iar apa din balonul *IV* trece în balonul *III*. Dacă lichidul absorbant nu se ridică pînă în ramura *1* a tubului capilar, se suflă puțin prin tubul *2*.

Pipetele pline se țin astupate în *1* cu un tub de cauciuc închis cu o clemă sau cu o bagheță scurtă de sticlă.

Umplerea pipetelor cu patru bule trebuie să se facă repede, pentru a nu epuiza soluția absorbantă prin contactul prea îndelungat al acesteia cu aerul.

Luarea probei de gaz. Se toarnă în tubul sau în vasul de nivel *2* o cantitate de lichid colorat (apă acidulată cu acid clorhidric și colorată cu cîteva picături de metiloranj), încît să se poată umple complet biureta de măsurare (v. fig. 120). Deschizînd robinetul superior și clema *5* a tubului de cauciuc care leagă tubul de nivel *2* cu biureta *1* și ridicînd tubul de nivel, se umple complet biureta de măsurare. Se face legătura între biureta de măsurare și sursa de gaz. Dacă gazul este sub presiune, înainte de a lega tubul de cauciuc la biuretă, se lasă gazul să iasă prin tub, pentru a-l spăla complet de aer.

Dacă gazul este la presiune atmosferică, el este aspirat în biuretă cu ajutorul vasului de nivel și evacuat de cîteva ori. Cînd gazul de analizat este conținut într-un rezervor la presiune mare, de exemplu comprimat în butelii, se folosește dispozitivul din figura 99.

Se absoarbe sau se lasă să intre gaz în biuretă pînă sub gradația de 100 ml ; se închide robinetul de sus al biuretei ; se comprimă gazul ridicînd tubul de nivel pînă cînd nivelul lichidului ajunge exact la 100 ml.

Se închide clema *5* dintre biuretă și tubul de nivel, se desface tubul de cauciuc care leagă biureta de sursa de gaz, se deschide repede și numai pentru moment robinetul de sus, pentru a elimina excesul de gaz din biuretă. Se verifică dacă în biuretă sînt 100 ml, aducînd nivelul lichidului din biuretă și din tubul de nivel la aceeași înălțime. Se găsesc astfel în biuretă 100 ml ames-

tec gazos la temperatura și presiunea din cameră și în stare saturată cu vapori de apă.

Se face legătura între biureta de măsurare și pipeta de absorbție printr-un tub capilar în formă de U. Se trece gazul din biuretă în pipeta de absorbție, deschizînd robinetul *3* și ridicînd tubul de nivel *2*.

După cîteva minute (absorbția bioxidului de carbon se face repede; pentru celelalte gaze, în cîteva minute) se readuce gazul în biuretă, lăsînd în jos tubul de nivel. Se observă ca nivelul lichidului din tubul capilar al pipetei să ajungă exact în poziția dinainte de absorbție. Trecerea gazului trebuie făcută foarte încet, pentru ca să nu se formeze picături de lichid pe tubul capilar al pipetei. Se închide robinetul *3* și se citește volumul gazului după absorbție aducînd, — clema *5* fiind deschisă, — lichidul colorat din biureta *1* și din tubul de nivel *2*, la aceeași înălțime (în această poziție gazul în biuretă este la presiune atmosferică).

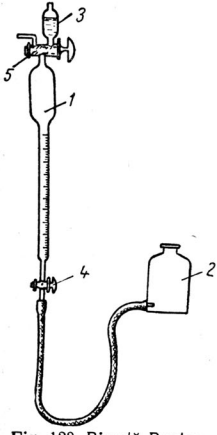


Fig. 123. Biuretă Bunte: *1* – biuretă de gaz; *2* – vas de nivel; *3* – pahar; *4, 5* – robinete.

Se repetă operațiile de mai sus pînă cînd două citiri consecutive sînt identice, arătînd că absorbția este terminată.

Biureta Bunte. Analiza cu ajutorul biuretei Bunte este mai rapidă, însă mai puțin exactă. Aparatul (fig. 123) este format din biureta cilindrică *1* de 100 ml, gradată în diviziuni de 0,2 ml. Biureta este prevăzută la partea inferioară cu un tub capilar cu robinet *4*, prin care poate fi pusă în legătură, fie cu vasul de nivel *2*, fie cu un vas în care s-a făcut vid. La partea superioară, biureta este prevăzută cu un robinet cu trei căi *5*, prin care poate comunica fie cu un mic pahar *3*, fie cu sursa de gaz.

Luarea probei de gaz. Deschizînd robinetul *4*, care este în legătură cu vasul de nivel *2*, se umple biureta cu lichidul de închidere (apă acidulată cu acid clorhidric, colorat cu metiloranj și saturată cu gazul care trebuie analizat) prin ridicarea vasului de nivel.

Aparatul se leagă la sursa de gaz (cu precauțiunea menționată pentru cazul cînd gazul este la presiune mare) prin robine-

tul *5*, după ce s-a lăsat să iasă destul gaz afară, ca să se spele conducta de cauciuc; se umple biureta cu gaz pînă sub semnul zero, coborînd vasul de nivel *2*; se închide robinetul *5*. Se comprimă gazul în biuretă pînă la semnul zero, ridicînd vasul de nivel *2*; se închide robinetul *4*, se toarnă apa în paharul *3* pînă la gradația de 20 ml.

Se face legătura între biureta *1* și paharul *3*, deschizînd încet robinetul *5*; din cauza presiunii, o parte din gazul din biuretă iese barbotînd prin apa din pahar, pînă cînd se egalează presiunea. Astfel se găsesc în biuretă 100 ml de gaz la presiunea atmosferică, plus coloana de apă din paharul biuretei. În aceste condiții se vor face toate citirile următoare.

Se pune în comunicație tubul de jos al biuretei *1* cu un stropitor gol, în care s-a făcut vid parțial, aspirîndu-se cu gura sau cu trompa de vid (stropitorul trebuie să nu fie prea mare și vidul nu prea înaintat, pentru ca să nu se spargă).

Se deschide cu precauție robinetul *4*; din cauza depresiunii din stropitor, apa de închidere care mai există în biuretă este absorbită în stropitor. Se închide robinetul *4* exact în momentul în care lichidul din biureta *1* trece prin dreptul acestui robinet. Se va avea grijă să nu iasă gaz din biuretă.

Se introduce partea inferioară a tubului biuretei într-un creuzet, în care s-au pus 20—30 ml soluție absorbantă. Se deschide cu precauție robinetul *4*; din cauza depresiunii din biuretă, lichidul absorbant intră în biuretă; se închide robinetul *4*. Se scoate biureta din stativ, se agită cîteva minute, pentru a accelera absorbția. (Biureta se ține numai în dreptul robinetelor, pentru a nu încălzi gazul.)

Se repetă operațiile anterioare, pînă cînd nu mai intră lichid absorbant în biuretă. Se evacuează prin stropitorul cu vid lichidul din biuretă, se introduce cu atenție, prin paharul *3*, un fir subțire de apă în biuretă, rotind-o în așa fel, încît apa să spele pereții biuretei. Se evacuează apoi această apă de spălare. Se repetă încă o dată operațiile.

Se lasă să intre apa în biuretă prin paharul de sus, pînă la egalizarea presiunii; în pahar trebuie să mai rămînă apă pînă la gradația de 20 ml, adică se aduce gazul la presiunea inițială dinaintea absorbției. Se va avea grijă să nu iasă gaz afară. Se poate lucra și cu ajutorul vasului de nivel *2*.

Se închid robinetele *4* și *5* și se citește volumul gazului rămas.

Nitrometrul Lunge. Nitrometrul Lunge este un aparat care poate fi inclus în categoria dispozitivelor de analiză volumometrică în care reacția dintre componentul care se determină și

reactivul specific este relativ lentă. Trebuie făcute, însă, următoarele precizări :

1) Prin această metodă nu se determină direct compușii în stare gazoasă, ca la metodele obișnuite, ci numai compușii cu azot aflați în soluție, care în contact cu acidul sulfuric degajă oxizi de azot, măsurați apoi în biureta aparatului.

2) Reactivul specific (acidul sulfuric în prezența mercurului) nu este un absorbant, ca în metodele obișnuite. Din contră, acesta favorizează degajarea oxizilor de azot și transformarea lor în oxid de azot (NO).

Măsurînd cantitatea de oxid de azot (NO) degajat, se calculează procentul de substanță care se determină.

Principiul metodei. Acidul sulfuric, în prezența mercurului, transformă în NO toți oxizii de azot puși în libertate (degajați) din compusul de azot care se analizează, conform reacțiilor :

$$N_2O_3 + 2\,Hg + H_2SO_4 = 2\,NO + Hg_2SO_4 + H_2O$$

$$2\,HNO_2 + 2\,Hg + H_2SO_4 = 2\,NO + Hg_2SO_4 + H_2O$$

$$2\,HNO_3 + 6\,Hg + 3\,H_2SO_4 = 2\,NO + 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O$$

Oxidul de azot (NO) se măsoară în biureta dispozitivului. Cunoscînd volumul de NO se calculează puritatea compusului respectiv.

Descrierea aparaturii. Aparatura se compune din biureta gradată *1* (fig. 124) și din tubul de nivel *2*, care comunică între ele prin intermediul unui tub gros de cauciuc *3*. La partea superioară, biureta este prevăzută cu un robinet *4*, care o poate pune în legătură, fie cu pîlnia *5*, fie cu tubul *6*. Mercurul umple biureta și tubul de nivel pînă la aproximativ 2/3 din înălțimea lor.

Pregătirea dispozitivului pentru analiză. Prin manevrarea robinetului *4* se face legătura între biureta *1* și pîlnia *5*. Se ridică cu precauție tubul de nivel *2*, pînă în momentul în care nivelul mercurului din biureta *1* atinge canalul robinetului *4*. In acest moment se închide robinetul *4*, izolînd astfel biureta de mediul exterior. Robinetul *4* trebuie să fie etanș. În caz contrar, nivelul mercurului începe să scadă.

Pregătirea substanței pentru analiză. Se presupune că trebuie să se determine conținutul de N_2O_3, respectiv de HNO_3, dintr-o nitroză *).

*) Nitroza este un compus rezultat din reacția dintre acidul sulfuric și oxizii de azot.

Se introduc într-o fiolă 1—4 ml nitroză și se cîntăresc la balanța analitică. Se trece apoi conținutul fiolei în pîlnia *5*. Se închide imediat fiola, pentru a fi recîntărită. Se coboară tubul de nivel *2*. Prin manevrarea robinetului *4* se pune în legătură biureta *1* cu pîlnia *5*, astfel încît soluția să se scurgă în biuretă. În momentul în care ultima picătură de nitroză a ajuns în canalul robinetului *4* se izolează, prin manevrarea acestuia, biureta *1* de pîlnia *5*, pentru a evita cu desăvîrșire pătrunderea aerului în biuretă. Pătrunderea aerului este marcată de apariția coloratiei brune datorite oxidării oxidului de azot (NO) la bioxid de azot (NO_2). În acest caz, operația trebuie reluată de la început.

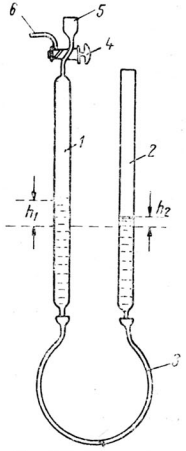


Fig. 124. Nitrometru Lunge:
1 — biuretă gradată; *2* — tub de nivel; *3* — tub de cauciuc; *4* — robinet; *5* — pîlnie; *6* — tub de sticlă.

Se introduc apoi în pîlnia *5* și, de aici, în biureta *1*, 2—3 ml acid sulfuric pur 90—92%, respectînd aceleași măsuri de precauție ca și la introducerea nitrozei. Se agită bine timp de 10—15 min conținutul biuretei, aducînd-o succesiv în poziție orizontală și verticală.

Se fixează biureta în poziția ei obișnuită și se aduce gazul (NO) din biuretă la presiunea atmosferică. Gazul se află la presiunea atmosferică, cînd nivelul mercurului din tubul de nivel *2* depășește nivelul mercurului din biureta *1* cu înălțimea $h_2 \approx \approx 1/7\ h_1$ (v. fig. 124).

Această condiție rezultă din următoarea considerație:
La echilibru,

$$B + h_2\gamma_2 = p_{NO} + h_1\gamma_1,$$

unde:

B este presiunea atmosferică;
h_2 — diferența dintre nivelurile mercurului din tubul *2* și biureta *1*;
γ_2 — densitatea mercurului;
p_{NO} — presiunea oxidului de azot din biuretă;
h_1 — înălțimea soluției de acid sulfuric aflat deasupra mercurului din biuretă;
γ_1 — densitatea acidului sulfuric.

Înlocuind cu valorile numerice, se obține:

$$B + h_2 \cdot 13{,}6 = p_{NO} + h_1 \cdot 1{,}8.$$

Punînd condiția :

$$B = p_{NO},$$

rezultă :

$$h_2 \times 13{,}6 = h_1 \times 1{,}8;$$

$$h_2 = \frac{1{,}8}{13{,}6} h_1 = \frac{1}{7} h_1.$$

După aducerea gazului (NO) din biuretă la presiunea atmosferică, se citește volumul ocupat de gaz, temperatura și presiunea mediului ambiant.

Exemplu de calcul. S-au cîntărit 3,26 g nitroză ; volumul de NO degajat în pipetă este $v = 23{,}4$ ml ; temperatura $t = 20\,°C$; presiunea $B = 756$ mm Hg.

Volumul V adus în condiții normale devine :

$$V_0 = V \frac{B \cdot 273}{760\,(273+t)} = 23{,}4 \frac{756 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 21{,}6 \text{ ml.}$$

Exprimînd, de exemplu, conținutul în oxizi de azot sub formă de N_2O_3, se scrie regula de trei simplă.

Dacă 22 400 ml NO sînt echivalenți cu $\frac{76}{2}$ g N_2O_3,

21,6 ml NO sînt echivalenți cu $\frac{76}{2} \times \frac{21{,}6}{22\,400} = 0{,}0367$ g N_2O_3.

$$\%\ N_2O_3 = \frac{0{,}0367}{3{,}26} 100 = 1{,}12.$$

Conținutul în oxizi de azot exprimați ca acid azotic se calculează în mod analog.

Dacă 22 400 ml NO sînt echivalenți cu 63 g HNO_3,

21,6 ml NO sînt echivalenți cu $63 \frac{21{,}6}{22\,400} = 0{,}0605$ g HNO_3.

$$\%\ HNO_3 = \frac{0{,}0605}{3{,}26} 100 = 1{,}86.$$

Prepararea reactivilor folosiți pentru absorbția gazelor

Absorbanți pentru oxigen. Pirogalolul. Absorbantul cel mai utilizat este soluția alcalină de pirogalol, o substanță cu caracter puternic reducător, avînd formula $C_6H_3(OH)_3$.

Pirogalolul constituie un absorbant foarte bun pentru oxigen. Totuși, acesta prezintă și o serie de dezavantaje:

— sub 15 °C pierde sensibil din activitate;

— pe măsura absorbției oxigenului crește posibilitatea degajării de oxid de carbon, în special cînd se lucrează cu concentrații mari de oxigen (peste 45%);

— costul pirogalolului este destul de ridicat.

Prepararea soluțiilor alcaline de pirogalol (v. anexa 2).

Hidrosulfitul de sodiu $Na_2S_2O_4$. Soluțiile alcaline de hidrosulfit constituie un absorbant pentru oxigen, mai puțin activ decît pirogalolul, însă mai accesibil, comportîndu-se satisfăcător și sub 15 °C. Soluția se prepară în modul următor: Se dizolvă 50 g hidrosulfit în 250 ml apă distilată și se adaugă 40 ml soluție de hidroxid de potasiu (500 g KOH în 700 ml apă). Din această soluție 1 ml absoarbe circa 7 ml oxigen.

Pentru mărirea activității se recomandă adăugarea de antrachinon-β-sulfonat de sodiu, cîte 2 g la 100 ml soluție, soluția devenind roșie; soluția uzată devine cărămizie.

Fosforul galben. Absorbția oxigenului cu fosfor galben decurge activ între 15 și 20 °C. La 0 °C, absorbția, practic, nu se produce. Lucrînd peste 20 °C, există pericolul încălzirii excesive a fosforului.

În timpul absorbției oxigenului cu fosfor, în pipetă apare norul alb de pentoxid de fosfor. Lipsa norului indică absența oxigenului.

Se recomandă la determinări cu concentrații în oxigen pînă la 20%. Altfel, suprafața se acoperă cu pentoxid de fosfor inactiv. Prezența hidrocarburilor grele, a alcoolului etc., împiedică determinarea. Pipeta care conține fosfor galben trebuie ferită de lumină, spre a evita acoperirea acestuia cu fosfor roșu inactiv.

Absorbanți pentru oxid de carbon. Soluția amoniacală de clorură cuproasă Cu_2Cl_2.

Reacția de absorbție este următoarea:

$$Cu_2Cl_2 + 2\,CO = \underset{\text{complex}}{Cu_2Cl_2 \cdot 2\,CO}$$

Se dizolvă 250 g clorură de amoniu (NH_4Cl) în 750 ml apă, se adaugă 200 g Cu_2Cl_2, se agită bine și se adaugă soluție de amoniac (0,91 g/ml) egală cu circa 1/3 din volumul soluției. Deoarece cuprul monovalent se oxidează cu oxigenul din aer, se adaugă în soluție strunjitură de cupru metalic, care acționează

ca reducător. Din același motiv, suprafața soluției se acoperă, în timpul păstrării, cu un strat de 1—2 cm ulei de vaselină.

Absorbanți pentru bioxid de carbon. Soluții 20—30% de hidroxid de potasiu (KOH). Pentru prepararea acestor soluții se dizolvă cantitățile corespunzătoare de hidroxid în apă. Dizolvarea se face treptat, în vase de porțelan sau de sticlă de calitate, pentru a evita spargerea lor datorită supraîncălzirilor locale, care pot apărea în timpul dizolvării.

Nu se recomandă folosirea soluțiilor de hidroxid de sodiu, deoarece bicarbonatul de sodiu care se formează, fiind greu solubil, poate obtura conductele.

Absorbanți pentru hidrogen. Soluții coloidale de paladiu. Se cîntăresc 2 g paladiu și 5 g acid picric. Se adaugă 22 ml soluție 1 n de hidroxid de sodiu. Se diluează pînă la 100—110 ml. Cantitatea de soluție astfel obținută poate absorbi 4 l hidrogen. În prealabil, însă, trebuie îndepărtați bioxidul de carbon, oxidul de carbon, hidrocarburile nesaturate și oxigenul, care împiedică determinarea. Hidrocarburile saturate nu împiedică determinarea.

Soluția poate fi regenerată. În acest scop se adaugă, picătură cu picătură, acid sulfuric diluat, pînă nu se mai observă formarea precipitatului. Se evită acidul sulfuric în exces pentru a nu se forma sulfat de paladiu. Precipitatul obținut se spală cu apă, se decantează și se dizolvă prin adăugarea soluției de hidroxid de sodiu, picătură cu picătură. Final se adaugă circa 5 g picrat de sodiu.

Absorbanți pentru hidrocarburi nesaturate. Apa de brom. Apa de brom absoarbe cantitativ etena și propena. Benzenul și acetilena nu se reține cantitativ.

Apa de brom se obține prin adăugarea bromului în apă distilată pînă la saturare. Pentru menținerea soluției în stare saturată se adaugă un exces de brom lichid, atît în vasul de păstrare cît și în pipeta de absorbție. Dizolvarea bromului în apă este favorizată de prezența bromurii de potasiu (circa 5% raportată la întreaga cantitate de soluție).

După absorbția hidrocarburilor nesaturate, gazul trebuie trecut prin pipeta cu hidroxid de potasiu, pentru reținerea vaporilor de brom. Dispariția coloratiei cărămizii din gazele care se analizează indică epuizarea soluției de brom.

Oleumul. Oleumul cu un conținut de 20—25% SO_3 liber absoarbe ireversibil etena, propena, benzenul și acetilena, dînd cu acestea compuși chimici stabili.

Oleumul absoarbe fizic parafinele superioare, de exemplu pentanul și hexanul, iar prin contact mai îndelungat, propanul și butanul.

După absorbția hidrocarburilor, gazul se trece prin pipeta cu hidroxid, pentru reținerea trioxidului de sulf degajat din oleum.

b. *Analiza cu dispozitive în care reacția dintre componentul gazos care se analizează și reactivul respectiv este rapidă*

Principiul metodei (schema Reich, fig. 125) este următorul: Amestecul gazos care se analizează este aspirat prin scurgerea apei din vasul de aspirație *1*, barbotîndu-l prin vasul de absorbție *2*, care conține reactivul specific componentului gazos care se analizează. Datorită reacției ce se produce, componentul gazos

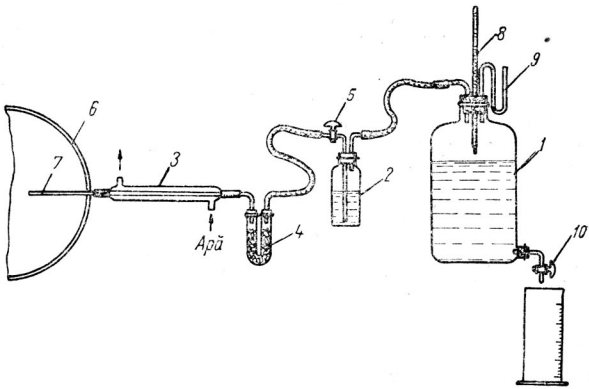


Fig. 125. Dispozitiv pentru analiza gazelor (schema Reich):
1 — vas de aspirație; *2* — vas de absorbție; *3* — refrigerent cu apă; *4* — tub de uscare cu clorură de calciu; *5* — robinet; *6* — sursă de gaz; *7* — tub pentru luarea probei de gaz; *8* — termometru; *9* — manometru cu mercur; *10* — robinet.

care se analizează este reținut total în reactivul respectiv, iar restul amestecului gazos, care nu s-a absorbit, trece în vasul de aspirație *1*, dezlocuind un volum echivalent de apă măsurat cu un cilindru gradat.

Dacă se notează cu :

v — volumul componentului gazos care se analizează, absorbit în reactivul din vasul de absorbție *2* ;

V — volumul amestecului gazos care a trecut neabsorbit în vasul de aspirație *1*, dezlocuind un volum echivalent de apă,

atunci :

$\frac{v}{v+V} 100$ = concentrația volumetrică a componentului gazos care se determină.

Volumul v se determină prin calcul, cunoscînd cantitatea de reactiv care a reacționat cu componentul gazos respectiv.

Volumul V se determină prin măsurarea, într-un cilindru gradat, a volumului de apă dezlocuit (scurs din vasul de aspirație *1* în timpul cît a durat determinarea) și aducerea lui la condiții normale.

Observații. 1. Metoda poate fi aplicată numai în cazul în care reacția dintre componentul gazos care se determină și reactivul respectiv este rapidă și practic cantitativă.

2. Prin această metodă nu se pot determina concomitent mai mulți componenți.

Exemplul 1. Să se determine procentul (volumetric) de bioxid de sulf (SO_2) din gazele care rezultă la arderea piritei cu aer.

Modul de lucru. Se introduc în vasul de absorbție *2* circa 200 ml apă distilată și 10 ml soluție 0,1 n de iod. Se adaugă cîteva picături de amidon, care servește ca indicator. Soluția devine albastră intensă. Se leagă vasul de absorbție *2* cu sursa de gaz *6* prin intermediul tubului de gaz *7*. Tubul de gaz trebuie introdus pînă în centrul conductei (sursei) de gaz și trebuie spălat înainte de a începe determinarea, cu gazul de analizat. Se umple vasul de aspirație *1* cu apă și se leagă cu un tub de cauciuc de vasul de absorbție *2*. Se închide robinetul *5* și se deschide robinetul *10*.

Dacă etanșeitatea asamblărilor este bine executată, scurgerea apei prin robinetul *10* se oprește de la sine. Fără a închide robinetul *10* se așază sub acesta un cilindru gradat și se deschide treptat robinetul *5*, reglînd viteza gazului, astfel ca acesta să barboteze prin vasul de absorbție cu 1—2 bule pe secundă.

Se agită din cînd în cînd vasul de absorbție *2*, pînă la trecerea culorii intens albastre la un albastru foarte slab (aproape decolorat). În acest moment se închide robinetul *5*, lăsîndu-se deschis robinetul *10* pînă la oprirea de la sine a scurgerii apei.

Se citesc următoarele date:

Volumul soluției 0,1 n de iod, $N = 10$ ml.

Factorul soluției de iod 0,1 n, $f = 1{,}0031$.

Volumul de apă scurs în cilindrul gradat, $V = 142$ ml.

Depresiunea în aspirator, citită la manometrul *9*, $\Delta p = 12$ mm Hg.

Presiunea barometrică $p = 757$ mm Hg.

Temperatura gazului în aspirator, citită la termometrul *8*, $t = 23$ °C.

Presiunea de vapori a apei la 23 °C, $b = 21$ mm Hg.

Calculul

$$\%\ SO_2 = \frac{v}{v+V}\ 100,$$

unde:

v este volumul de bioxid de sulf, care a reacționat cu iodul din vasul *2*;

V — volumul de gaz neabsorbit în vasul *2*, practic egal cu volumul de apă dezlocuit din vasul *1*.

Se aplică formula:

$$v = N \times f \times T = 10 \times 1{,}0031 \times 1{,}095 = 11 \text{ ml } SO_2$$

unde:

N este numărul de ml soluție iod 0,1 n introduși în vasul *2*;

f — factorul soluției de iod;

T — numărul de ml SO_2 aflat în condiții normale care corespunde la 1 ml soluție de iod 0,1 n.

Rezultă:

$$\%\ SO_2 = \frac{v}{v+V}\ 100 = \frac{11}{11+142}\ 100 = 7{,}2.$$

Valoarea lui T se stabilește prin calcul, în modul următor:

Se scrie reacția:

$$SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

22 400 ml + 2×127 g

(mai exact 21 900 ml)

Dacă 1 l soluție iod 0,1 n conține $0{,}1 \times 127 = 12{,}7$ g iod,

1 ml soluție iod 0,1 n conține 0,0127 g iod.

Dacă 2×127 g iod reacționează cu 21 900 ml SO_2 *),

0,0127 g iod reacționează cu $21\,900 \frac{0.0127}{2 \times 127} = 1{,}095$ ml SO_2.

Observație. Pentru calculul exact al procentului de SO_2, volumul de apă V măsurat în cilindru trebuie adus în condiții normale de presiune și de temperatură:

$$V_0 = V \frac{(p + \Delta p - b)\,273}{760 \times (273 + t)} = 142 \frac{(757 + 12 - 21)273}{760\,(273 + 23)} = 129 \text{ ml}.$$

Rezultă:

$$\% \; SO_2 = \frac{11}{11 + 129} 100 = 7{,}8\%.$$

Din exemplul de mai sus reiese clar necesitatea aducerii volumului de gaz neabsorbit (respectiv a apei din cilindru) la condiții normale.

Câteva gaze industriale care pot fi determinate folosind schema Reich

Amoniacul (NH_3)

Reactivii folosiți:

Acid sulfuric soluție 0,1 n
Hidroxid de sodiu soluție 0,1 n
Metiloranj-indicator.

Reacția de bază:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Exemplul 2. Să se determine procentul de amoniac dintr-un amestec de gaze, cunoscînd următoarele date:

Volumul soluției de acid sulfuric 0,1 n ($f_1 = 1{,}0022$) pus în vasul de absorbție 2 este $N_1 = 50$ ml.

Volumul soluției de hidroxid 0,1 n ($f_2 = 0{,}9910$) cu care s-a retitrat excesul de acid sulfuric este $N_2 = 5{,}6$ ml.

Volumul de apă scurs în cilindrul gradat, $V = 658$ ml.

Depresiunea în aspirator, citită la manometrul 9, $\Delta p = 13$ mm Hg.

Presiunea barometrică, $p = 759$ mm Hg.

Temperatura gazului în aspirator, $t = 23$ °C.

Presiunea de vapori a apei la 23 °C, $b = 21$ mm Hg.

---

*) Volumul molar al bioxidului de sulf, determinat exact, este 21 900 ml/mol.

Calculul

$$\%\,NH_3 = \frac{v}{v+V_0}\,100,$$

unde : v este volumul de amoniac care a reacționat cu acidul sulfuric din vasul *2* ;

V_0 — volumul de apă scurs în cilindru (volumul de gaz neabsorbit) adus la condiții normale ;

$$v = (N_1 f_1 - N_2 f_2)\ T^*) = (50 \times 1{,}0022 - 5{,}6 \times 0{,}9910)\,2{,}21.$$

$$V_0 = V\,\frac{(p+\Delta p-h)\,273}{760\,(273+t)} = 658\,\frac{(759+13-21)\,273}{760\,(273+23)}.$$

Clorul (Cl_2)

Reactivii folosiți :
Iodură de potasiu soluție 1 %
Tiosulfat de sodiu, soluție 0,1 n
Amidon-indicator.
Reacțiile de bază :

$$Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2$$

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

Exemplul 3. Să se determine procentul de clor dintr-un amestec de gaze, cunoscînd următoarele date :
Volumul soluției de tiosulfat 0,1 n ($f = 1{,}0013$) folosit pentru titrarea iodului rezultat din reacție este $N = 21{,}3$ ml.
Volumul de apă scurs în cilindrul gradat, $V = 440$ ml.
Presiunea barometrică, $p = 758$ mm Hg.
Temperatura în aspirator, 22 °C.
Presiunea de vapori a apei la 22 °C, $b = 20{,}5$ mm Hg.
Calculul

$$\%\,Cl_2 = \frac{v}{v+V_0}\,100\,;$$

$$v = N \times f \times T^{**}) = 21{,}3 \times 1{,}0013 \times 1{,}12.$$

$$V_0 = V\,\frac{(p+\Delta p-b)\,273}{760\,(273+f)} = 440\,\frac{(758+13-20.5)\,273}{760\,(273+22)}.$$

*) Valoarea lui T se stabilește prin calcul în modul arătat la determinarea bioxidului de sulf.

**) Pentru calculul lui T, v. exemplele precedente.

2. Metode bazate pe determinarea în soluție a componenților gazoși absorbiți

În practica industrială și de laborator există cazuri în care componenții unui amestec gazos nu pot fi determinați prin una dintre metodele volumetrice descrise anterior. De exemplu, dacă bioxidul de sulf se află în prezența oxizilor de azot, determinarea lui prin metoda iodometrică descrisă nu poate fi efectuată cu exactitate, întrucît oxidul de azot (NO) reacționează și el cu iodul. În acest caz, metodele cele mai uzuale sînt acelea care folosesc absorbția componenților gazoși într-o soluție oarecare, urmînd apoi determinarea acestora direct în soluție (de obicei prin titrare) după norme specifice fiecărui caz în parte.

Exemplul 4. Să se determine concentrația bioxidului de sulf și a oxizilor de azot dintr-un amestec de gaze.

Principiul metodei. Se aspiră într-un balon gazele care conțin bioxid de sulf și oxizi de azot. Se introduce apă oxigenată. Atît bioxidul de sulf cît și oxizii de azot se oxidează în prezența apei oxigenate, dînd acid sulfuric și, respectiv, acid azotic. Suma ($H_2SO_4+HNO_3$), adică aciditatea totală, se determină prin titrare cu hidroxid de sodiu.

Acidul sulfuric se determină apoi separat, prin metoda cu stearat de potasiu. Diferența dintre aciditatea totală și acidul sulfuric, reprezintă acidul azotic (respectiv oxizii de azot).

Determinarea acidității totale. Într-un balon de 2 l cum este cel reprezentat în fig. 126, prevăzut cu un robinet cu trei căi și cu un manometru cu mercur, se face un vid oarecare, de exemplu 600 mm Hg. Temperatura din balon este de 23 °C.

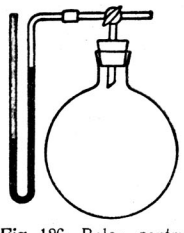


Fig. 126. Balon pentru analiza gazelor.

Se face legătura între balon și sursa de gaz prin intermediul robinetului cu trei căi. Se introduce în balon o cantitate oarecare de gaz de analizat. Prin introducerea gazului, vidul (măsurat de asemenea la 23 °C) a scăzut la 50 mm Hg.

Se introduce în balon, prin robinetul cu trei căi, cu ajutorul unei pîlnii de separare, o cantitate de circa 50 ml de soluție 5% de apă oxigenată.

Se agită soluția din balon aproximativ o oră. Prin absorbția și oxidarea bioxidului de sulf și a oxizilor de azot se formează acid sulfuric și acid azotic.

Se toarnă apoi soluția din balon într-un vas Erlenmeyer și se titrează cu soluție 0,1 n de hidroxid de sodiu, în prezența indi-

catorului metiloranj; s-au consumat, de exemplu, 20,4 ml hidroxid 0,1 n cu factorul $f=1{,}0012$.

Determinarea separată a acidului sulfuric. După determinarea acidității totale se adaugă 1—2 picături acid clorhidric 0,1 n, pînă la reacție acidă. Se încălzește soluția și se adaugă din biuretă o cantitate de soluție titrată de clorură de bariu 0,1 n, suficientă pentru a precipita, din acidul sulfuric, sulfatul de bariu ($BaSO_4$), de exemplu 26 ml (întotdeauna se adaugă o cantitate de clorură de bariu ceva mai mare decît cantitatea de hidroxid de sodiu consumată pentru determinarea acidității totale, în cazul dat peste 20,4 ml).

După formarea precipitatului de $BaSO_4$ se lasă soluția pe baia de apă caldă timp de 30 min. Se neutralizează cu atenție soluția, adăugînd hidroxid de sodiu 0,1 n în prezența fenolftaleinei.

Excesul de clorură de bariu se titrează cu soluție de stearat de potasiu 0,1 n, consumîndu-se, de exemplu, 11,6 ml stearat. Sfîrșitul titrării este marcat de apariția colorației violete a fenolftaleinei.

Calculul

Se scriu datele determinării.

$N_1=20{,}4$ ml — volumul soluției de hidroxid de sodiu 0,1 n consumat pentru determinarea acidității totale;
$f_1=1{,}0012$ — factorul soluției de hidroxid 0,1 n;
$N_2=26$ ml — volumul soluției de clorură de bariu 0,1 n adăugată;
$f_2=1$ — factorul soluției de clorură de bariu 0,1 n;
$N_3=11{,}6$ ml — volumul soluției de stearat de potasiu 0,1 n consumate pentru retitrarea clorurii de bariu;
$f_3=1$ — factorul soluției de stearat;
$V=21$ — volumul balonului;
$d_1=600$ mm Hg — vidul (depresiunea) din balon înainte de introducerea probei de analizat;
$d_2=50$ mm Hg — vidul din balon, după introducerea probei;
$t=23$ °C — temperatura de lucru,

$$\%\,SO_2=\frac{v_{SO_2}}{V_0}100,$$

$$\%\,(NO+NO_2)=\frac{v_{(NO+NO_2)}}{V_0}100,$$

în care

$$v_{SO_2}=(N_2f_2-N_3f_3)T_{SO_2}=(26\times1-11{,}6\times1)\times1{,}095=15{,}77\text{ ml}$$

$$v_{(NO+NO_2)} = [N_1 f_1 - (N_2 f_2 - N_3 f_3)]\, T_{(NO+NO_2)} =$$

$$= [20{,}4 \times 1{,}0012) - (26 \times 1 - 11{,}6 \times 1)]\, 2{,}24 = 13{,}44 \text{ ml.}$$

$$V_0 = V \frac{(d_1 - d_2)\, T_0}{P_0\,(273 + t)} = 2 \frac{(600 - 50)\, 273}{760\,(273 + 23)} = 1{,}34 \text{ l} = 1340 \text{ ml}$$

Rezultă :

$$\%_0\, SO_2 = \frac{77}{1340}\, 100 = 1{,}17$$

$$\%_0\, (NO + NO_2) = \frac{13{,}44}{1340}\, 100 = 1{,}00.$$

O b s e r v a ţ i e. Determinarea amestecurilor de gaze prin metoda exemplificată mai înainte diferă evident de la caz la caz, atît în ceea ce privește soluția absorbantă, cît și în ce privește reactivii folosiți pentru determinare. De aceea, pentru fiecare caz există metode corespunzătoare descrise în lucrările de specialitate.

CAPITOLUL X

OPERAȚII CU LICHIDE, SOLUȚII ȘI SUSPENSII

A. AMESTECAREA ȘI AGITAREA

Amestecarea și agitarea se folosesc pentru accelerarea proceselor de dizolvare, pentru realizarea unor reacții eterogene, în special în cazul sistemelor solid-lichid, pentru omogenizarea proceselor de încălzire și răcire etc.

Amestecarea și agitarea au același scop, dar diferă prin felul cum se realizează.

Agitarea se aplică numai în cazuri mai simple, cînd vasul de reacție nu are anexe pentru alimentare, încălzire, răcire etc., și nu are volum prea mare, astfel încît să poată fi montat în întregime pe piesa mobilă a aparatului de agitare.

Amestecarea se aplică pentru vasele cu volum mai mare sau pentru instalațiile complicate, cu multe anexe.

1. Amestecarea

Amestecarea se poate realiza prin mai multe mijloace, dintre care cele mai răspîndite sînt: crearea unor curenți în mediul respectiv prin rotirea unui dispozitiv de amestecare (acționat cu un motor sau cu un cîmp magnetic rotitor) și transmiterea unor vibrații prin intermediul unor vergele sau al ultrasunetelor.

Aparatele din prima categorie sînt cele mai răspîndite în laboratoare și sînt alcătuite, în general, dintr-un dispozitiv de amestecare (numit, în general, agitator), dintr-un sistem de ghidaj și etanșare și dintr-un sistem de acționare reglabil, care este de obicei un motor electric de putere mică, sau un sistem de transmisie cu roți de diferite diametre.

Dispozitive de agitare. Forma, mărimea ca și materialul din care se confecționează aceste piese depind de felul

amestecului și de forma și capacitatea vasului în care se efectuează operația.

Pentru lucrările curente de laborator, în majoritate aceste piese sînt de sticlă și pot fi confecționate relativ ușor din baghetă sau din tub de sticlă. În fig. 127 sînt reprezentate cîteva forme de agitatoare, care se pot confecționa din baghete de sticlă.

Pentru amestecarea în vase cu gît îngust se utilizează agitatoare care se pot strînge, de forma celor reprezentate în fig. 128,

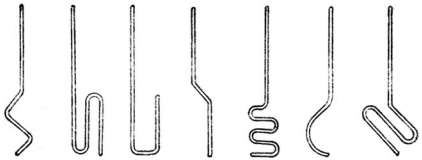
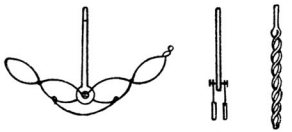


Fig. 127. Diferite forme de agitatoare din baghete de sticlă.

și care realizează o amestecare bună, dar prezintă dezavantajul că (cu excepția celor confecționate din sîrmă inoxidabilă) sînt foarte fragile.

Un alt tip de agitatoare sînt cele cu acțiune centrifugă, reprezentate în fig. 129. Lichidul care se găsește în interiorul agitatorului este aruncat de forța centrifugă prin orificiile laterale și



a b c

Fig. 128. Tipuri de agitatoare : *a* – cu sîrmă ; *b* – cu palete care se strîng ; *c* – în spirală ;

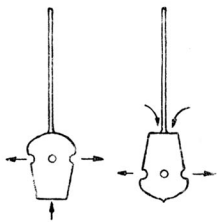


Fig. 129. Agitatoare cu acțiune centrifugă.

o nouă cantitate de lichid este aspirată prin orificiile superioare sau inferioare centrale creîndu-se astfel circulația materialelor în vas.

Dispozitive de ghidaj și etanșare. Pentru a asigura o funcționare uniformă și fără zgomot a agitatorului, tija

acestuia se fixează bine cu ajutorul unei piese de ghidare care are rolul de lagăr.

Adeseori se folosește drept lagăr o bucată de tub de sticlă cu diametrul interior foarte apropiat de diametrul axului agitatorului. Acest tub se montează în dopul vasului de reacție, iar ungerea se face cu vaselină sau cu glicerină.

Pentru cazul în care este necesar să se evite ieșirea vaporilor sau a gazelor din vasul de reacție sau pătrunderea aerului sau a umidității atmosferice în vas, agitatorul se introduce în vas printr-un dispozitiv de etanșare.

În fig. 130 sînt reprezentate cîteva dispozitive uzuale de etanșare.

La instalația din figura 130, *a*, etanșarea se realizează cu ajutorul unui tub de ghidaj lung, care pătrunde în lichidul din reactor. La montare se ține seamă de faptul că, în timpul agitării, nivelul amestecului de reacție din centrul vasului coboară.

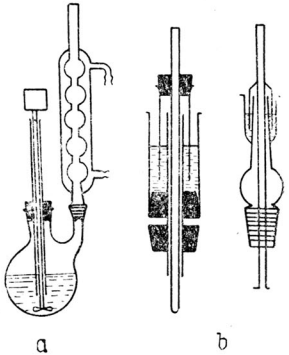


Fig. 130. Etanșări:
a – etanșare prin tub de ghidare; *b* – etanșare prin închidere cu mercur.

Dispozitivele din fig. 130, *b* realizează etanșarea printr-o închidere hidraulică. Lichidul de închidere este de obicei mercurul, uleiul de vaselină sau glicerina.

Aceste dispozitve realizează o etanșare perfectă, oprind scăparea vaporilor din vas și pătrunderea aerului și a umidității. Cu o înălțime și o greutate specifică corespunzătoare a lichidului de închidere, dispozitivul poate funcționa și ca regulator de presiune (la presiuni apropiate de presiunea atmosferică).

Cel mai bun și mai simplu dispozitiv de închidere și în același timp, de ghidaj, este agitatorul K.P.G. (fig. 131). Tubul de ghidare și axul agitatorului sînt confecționate cu precizia de 0,01 mm, ceea ce permite o etanșare perfectă, dacă se folosește o unsoare adecvată. Ungerea se poate realiza și de către lichidul de reacție, care se condensează între agitator și tubul de ghidaj.

Acționarea agitatoarelor. Agitatoarele descrise în paragrafele anterioare sînt acționate, de obicei, cu ajutorul unor motoare electrice, cu turație joasă, reglabilă, care imprimă

agitatorului mișcarea de rotație, prin intermediul unor roți de transmisie, sau direct, atunci cînd axul agitatorului poate fi fixat la axul motorului cu o mandrină sau cu un tub de cauciuc.

Reglarea vitezei se poate realiza prin modificarea curentului de alimentare a motorului sau prin utilizarea unor roți de transmisie cu diametre diferite.

Modificarea curentului de alimentare a motorului se poate face prin introducerea în circuit a unui reostat cu electrolit, a unei rezistențe cu cursor sau a unui transformator.

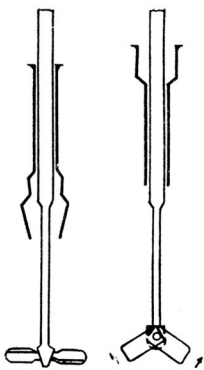


Fig. 131. Agitatoare KPG.

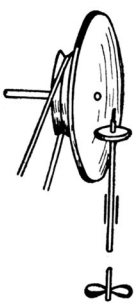


Fig. 132. Transmisie prin fricțiune.

Un sistem simplu pentru schimbarea vitezei este cel care funcționează pe principiul transmisiei prin fricțiune (figura 132). Unul dintre elementele acestui sistem este un disc metalic mare, cu suprafața rugoasă, care se învîrtește într-un plan vertical. Al doilea element este o roată mică cu inel de cauciuc (sau o secțiune subțire cu marginile rotunjite dintr-un dop de cauciuc) solidară cu axul agitatorului.

Prin deplasarea discului de cauciuc pe verticală, într-un plan perpendicular pe suprafața discului metalic, sau folosind discuri cu diferite diametre, se poate regla ușor viteza agitatorului.

Pentru transmiterea mișcării de la motor la agitator se utilizează sfoara brută, sfoara de undiță, curele subțiri cu secțiunea circulară etc.

Indicații pentru montarea agitatoarelor. Aparatura prevăzută cu agitator trebuie montată cu atenție. Înainte de a pune motorul în funcțiune, se verifică rotind cu mîna, dacă agitatorul este bine centrat, se mișcă liber și nu lovește pereții vasului, termometrul și celelalte dispozitive.

Se controlează clemele care susțin aparatura pentru ca, în timpul agitării, să nu alunece agitatorul sau anumite piese din instalație, ceea ce poate duce la spargerea aparaturii.

La alegerea diametrului agitatorului și a locului în care se montează acesta în vas trebuie să se țină seamă de comportarea amestecului. Astfel, dacă este necesară o viteză mare de agitare, este recomandabil să se folosească un agitator mic (de preferință cu palete), așezat excentric, pentru a evita formarea unei pîlnii adînci în centrul vasului, în care caz amestecarea nu se realizează în bune condiții.

Pentru amestecarea relativ liniștită a unui volum mare de lichid (de exemplu baia unui termostat) se utilizează agitatoare cu diametru mic, deoarece cu cele cu diametru mare nu se obține o circulație uniformă a întregii mase de lichid (fig. 133).

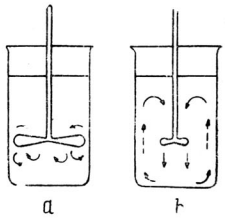


Fig. 133. Circulația lichidului sub acțiunea agitatoarelor cu elice de diferite dimensiuni:
a — circulație neuniformă;
b — circulație uniformă.

2. Agitarea

Deși termenele de agitare și amestecare se confundă de cele mai multe ori, în practica de laborator se deosebesc două categorii de aparate: unele pentru amestecare, descrise mai sus și altele,

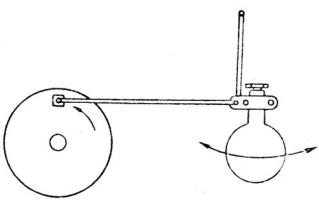


Fig. 134. Dispozitiv de agitare.

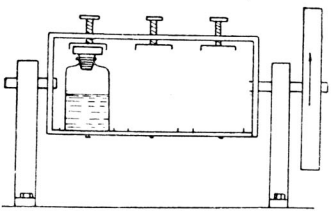


Fig. 135. Aparat rotativ de agitare.

aparate de agitare propriu-zise, care se deosebesc de primele prin faptul că vasul care conține substanțele ce urmează să fie omogenizate se montează pe piesa mobilă care are o mișcare de du-te-vino orizontală sau oscilatorie.

După felul mișcării se deosebesc mai multe categorii de aparate, dintre care cele mai obișnuite sînt cele cu mișcare de du-te-vino în plan orizontal, realizată cu un excentric (fig. 134) și aparatele rotative de agitare (fig. 135), pentru vase mai mari.

B. EXTRACȚIA

Separarea uneia sau a mai multor substanțe dintr-un amestec, prin trecerea lor în soluție cu ajutorul unor dizolvanți corespunzători, se numește *extracție.*

Spre deosebire de multe alte metode de purificare (de exemplu distilarea), extracția se efectuează, în majoritatea cazurilor, la temperatura normală, ceea ce permite prelucrarea substanțelor instabile la temperaturi înalte.

În cazul unui amestec de corpuri solide, în principiu eficacitatea metodei prin extracție depinde de diferența de solubilitate a componenților amestecului în dizolvantul ales, de mărimea particulelor materialului solid și de durata tratării repetate a amestecului cu dizolvant proaspăt.

În funcție de scopul și de modul în care se efectuează procesul, se deosebesc mai multe tipuri de extracție:

M a c e r a r e a. Substanța solidă se extrage la rece, prin adăugarea repetată de dizolvant. Această operație constă în amestecarea, prin agitare, a materialului solid fin măcinat, cu dizolvantul, și în filtrarea soluției obținute. Dacă macerarea se efectuează de mai multe ori, cu porțiuni mici de dizolvant, pentru aceeași cantitate totală de dizolvant, randamentul extracției crește.

D i g e r a r e a. Această operație este identică cu operația de macerare, cu diferența că se execută la cald. Macerarea și digerarea se utilizează în laborator numai atunci cînd nu se urmărește o extracție perfectă.

P e r c o l a r e a. Percolarea este operația de extracție executată la rece, substanța solidă venind în contact cu dizolvantul în contracurent.

P r o c e d e u l S o x h l e t. Operația se execută într-un aparat de construcție specială, care permite concentrarea continuă a extractului, circulația dizolvantului făcîndu-se automat.

C o l o a n e d e e x t r a c ț i e î n c o n t r a c u r e n t. Extracția se face continuu, între două lichide nemiscibile care circulă în contracurent. Una dintre faze poate fi fixată pe un suport inert.

Alegerea dizolvantului pentru o anumită extracție nu se poate face la întîmplare, ci se bazează pe considerente privind fenomenele fizice și chimice care se produc în timpul extracției, precum și operațiile auxiliare sau care urmează după extracție.

În acest sens trebuie să fie luați în considerație o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt:

1. Solubilitatea reciprocă a celor două faze.

2. Solubilitatea substanței care urmează să fie extrasă și selectivitatea dizolvantului. Acest factor depinde mult de caracte-

risticile substanței care se extrage și, în primul rînd, de proprietatea de a reține apa (substanță hidrofilă) sau nu (substanță hidrofobă). Din prima categorie (hidrofile) fac parte substanțele ionizabile. Unele dintre acestea pot fi făcute hidrofobe prin modificarea *p*H-ului. De exemplu, la un *p*H scăzut, acizii organici se găsesc sub forma neionizată (faza hidrofobă), iar bazele organice se găsesc sub formă de ioni (faza hidrofilă).

În tabela 8 se dau dizolvanții uzuali folosiți pentru extracție. Cei care se găsesc la începutul acestei tabele dizolvă mai ușor substanțele hidrofobe, în timp ce dizolvanții de la sfîrșitul tabelei dizolvă mai ușor substanțele hidrofile.

Tabela 8

Dizolvanții uzuali pentru extracție

Denumirea	P. f.	Densitatea	Denumirea	P. f.	Densitatea
Pentan	36	0,63	Acetat de etil	77	0,90
Hexan	69	0,66	Acetat de metil	57	0,92
Heptan	98	0,63	Nitro-benzen	211	1,22
Ciclohexan	81	0,78	Ciclohexanol	161	0,94
Ciclopentan	49	0,75	Alcool *n*-amilic	138	0,89
Benzen	80	0,88	Alcool amilic terțiar	102	0,81
Toluen	111	0,87	Alcool *n*-butilic	117	0,81
Diclor-etan	84	1,26	Alcool-butilic secundar	100	0,81
Tetraclor-etilenă	121	1,62	Alcool-butilic terțiar	83	0,79
Diclor-metan	42	1,34	Alcool *n*-propilic	97	0,80
Tetraclorură de carbon	77	1,60	Alcool izopropilic	82	0,79
Cloroform	61	1,50	Etanol	78	0,79
o-Diclor-benzen	179	1,30	Metanol	65	0,79
Sulfură de carbon	46	1,26	Acetonitril	82	0,78
Eter dizopropilic	69	0,72	Nitro-metan	101	1,13
Eter etilic	35	0,72	Nitro-etan	114	1,06
Furan	32	0,94	Eter monometilic al glicolului	125	0,97
Furfurol	162	1,16	Piridină	115	0,98
Tiofen	80	1,07	Morfolină	128	1,00
Metil-etil-cetonă	84	0,82	Anilină	184	1,02
2-Metil-ciclohexanonă	162	0,92	Fenol	181	1,05
Acetonă	56	0,79	Acid acetic glacial	118	1,05
Dioxan	101	1,03	Formamidă	105	1,14
Acetat de izoamil	142	0,87	Apă	100	1,00
Acetat de propil	102	0,89	Soluții de electroliți anorganici	—	—

3. Stabilitatea substanței în soluție. Trebuie evitate reacțiile de hidroliză, fotochimice, de esterificare etc.

4. Puritatea și stabilitatea dizolvantului. Extracția trebuie să se facă cu dizolvant pur (în special atunci cînd se urmăresc

determinări analitice). Ca urmare, dizolvantul nu trebuie să lase reziduu la evaporare și nu trebuie să conțină substanțe care să micșoreze stabilitatea substanței extrase (în special urme de metale care pot avea efect catalitic).

5. Ușurința și siguranța manipulării.

6. Îndepărtarea ușoară a dizolvantului după extracție (prin evaporare, antrenare cu vapori sau precipitarea substanței).

În cazurile în care un singur dizolvant nu îndeplinește toate condițiile arătate mai sus se pot folosi amestecuri de dizolvanți.

Aparatura necesară. Pentru majoritatea laboratoarelor nespecializate în operații de extracție, aparatele uzuale sînt pîlniile de separare și aparatele Soxhlet.

Pîlniile de separare. Aceste ustensile se folosesc, în general, la extracția lichidelor. Se presupune că este necesar să se extragă substanța organică rămasă în soluție apoasă în urma operației de antrenare cu vapori de apă.

Dacă lichidul nu este omogen, după ce a fost introdus în pîlnie se lasă pe un stativ să decanteze și se separă stratul organic de cel apos. În soluția apoasă omogenă se introduce un dizolvant adecvat (nemiscibil cu apa, dar care dizolvă substanța organică), se ia pîlnia de pe stativ și, ținînd-o astfel, încît să se fixeze atît dopul pîlniei cît și al robinetului, se agită bine. După fiecare agitare, se răstoarnă pîlnia și se deschide cu atenție robinetul, pentru evacuarea gazelor sau a vaporilor care creează suprapresiune. Se repetă operația de cîteva ori, colectînd stratul organic separat după agitare și decantare. Din extract, dizolvantul poate fi îndepărtat prin distilare.

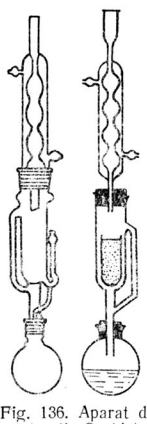


Fig. 136. Aparat de extracție Soxhlet.

Aparatul Soxhlet (fig. 136). Acest aparat este alcătuit din trei piese principale: un balon, un extractor și un refrigerent cu bule. El se montează cu ajutorul cîtorva anexe: un stativ cu inel și clemă și o baie de apă prevăzută cu un sistem de încălzire. În cazul cînd piesele principale sînt legate între ele cu șlifuri, deoarece acestea de obicei nu sînt standardizate, nu pot fi schimbate cu piesele altor aparate Soxhlet.

Modul de lucru este următorul. Se montează aparatul deasupra băii de apă, se scoate refrigerentul și se introduce substanța fin mărunțită în extractor, într-un pahar (cartuș)

de hîrtie de filtru cu diametru adecvat. Dacă nu se dispune de un astfel de cartuș, gata fabricat, acesta se poate confecționa din hîrtie de filtru (ca în fig. 137), legînd capetele cu un fir de ață.

Înălțimea cartușului nu trebuie să depășească nivelul sifonului extractorului.

Cartușul se așază pe o bucată de porțelan poros sau pe o plăcuță perforată, pentru a evita blocarea gurii sifonului.

După introducerea cartușului în extractor, se adaugă dizolvantul, astfel încît să îmbibe cartușul și substanța aflată în el și să ajungă puțin peste nivelul sifonului.

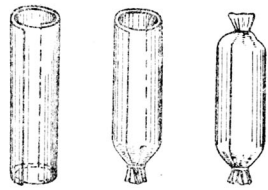


Fig. 137. Confecționarea cartușului de hîrtie pentru extracție.

Sifonul se amorsează și trece dizolvantul din extractor în balon. Cînd lichidul s-a scurs complet și sifonul s-a dezamorsat, se mai toarnă dizolvant în extractor, fără a se atinge nivelul sifonului.

Se montează din nou refrigerentul și se încălzește baia de apă. Cînd dizolvantul ajunge la fierbere, vaporii săi urcă în refrigerent, condensează și condensatul se scurge în extractor, peste substanța care se află în cartuș, extrăgînd componentul solubil.

Cînd lichidul ajunge la nivelul sifonului, acesta se amorsează și-l trece automat în balon. În felul acesta, extractul se concentrează mereu, extracția făcîndu-se numai în dizolvant pur.

Cînd extracția s-a terminat, se oprește încălzirea și după răcire, se demontează aparatul. Refrigerentul se desprinde din instalație, fără a fi demontat din stativ; apoi se scoate cu atenție extractorul din balon, se scurge restul de solvent în balon, se scoate cartușul, se spală și se usucă (în cazul cînd poate fi reutilizat). Extractul se transvazează într-un balon de distilare, pentru prelucrarea ulterioară.

În cazul dizolvanților inflamabili (de ex. eter dietilic sau sulfuric), încălzirea cu bec de gaz este interzisă, folosindu-se exclusiv fierbătoare electrice cu spirală de încălzire acoperită, și prevăzută cu reostat de reglare.

Cînd timpul de extragere este lung, sau cînd refrigerentul nu este suficient de eficace, se poate ca o parte din dizolvant să se piardă. În acest caz se adaugă o nouă cantitate de dizolvant, se întrerupe încălzirea și, printr-o pîlnie, se toarnă dizolvantul în refrigerent.

Dacă, din greşeală, s-a scurs dizolvant pe pereţii exteriori ai aparatului, aceştia se şterg cu grijă.

Încălzirea se reia numai după ce aparatul s-a uscat perfect, iar vasul cu dizolvant şi pîlnia întrebuinţată au fost îndepărtate.

C. FILTRAREA

În laborator, filtrarea este o operaţie efectuată curent pentru separarea lichidelor de solide sau a gazelor de solide şi lichide. Cel mai frecvent se întîlneşte filtrarea lichidelor ca operaţie auxiliară la prepararea soluţiilor, la cristalizarea şi spălarea substanţelor solide, precum şi la izolarea lor din amestecurile de reacţie.

În analiza cantitativă, filtrarea lichidelor este o operaţie foarte importantă, de corectitudinea executării filtrării depinzînd, de cele mai multe ori, rezultatul analizei.

Operaţia de filtrare se poate realiza prin mai multe metode, dintre care cea mai răspîndită în laborator este trecerea suspensiei respective printr-un mediu poros, cu dimensiuni adecvate pentru a reţine particulele solide.

Presiunea necesară trecerii lichidului sau gazului prin mediul filtrant se realizează prin comprimare (sau datorită presiunii hidrostatice a coloanei de lichid) şi prin aspiraţie cu ajutorul vidului.

În funcţie de sensibilitatea componenţilor amestecului la acţiunea aerului, filtrarea se poate executa la aer sau în mediu inert.

În unele cazuri (pentru soluţii vîscoase sau saturate), filtrarea se face la cald. Deşi ridicarea temperaturii înlesneşte filtrarea prin micşorarea viscozităţii, încălzirea nu este recomandabilă în toate cazurile (în special la filtrările cantitative în scop analitic), deoarece se măreşte solubilitatea substanţelor solide, ceea ce poate duce la pierderi de precipitat sau la impurificarea lichidelor filtrate.

Drept mediu filtrant se utilizează hîrtie de filtru, site metalice, pînză, plăci poroase de sticlă (plăci filtrante), materiale fibroase etc.

Se cunosc mai multe sorturi de hîrtie de filtru, care diferă între ele prin mărimea porilor şi prin compoziţie. Dintre sorturile principale se deosebesc hîrtia de filtru calitativă (care lasă reziduu la calcinare) şi hîrtia de filtru cantitativă, fără reziduu la calcinare, utilizată în gravimetrie.

După mărimea porilor se deosebesc, de asemenea, mai multe tipuri de hîrtie de filtru: cu pori mari (filtrare rapidă), indicată

pentru precipitate cu particule mari, cu pori medii (viteză medie de filtrare) și cu pori foarte fini (filtrare lentă), indicată pentru precipitate foarte fine ($BaSO_4$, Cu_2O etc.). Diferitele fabrici care livrează hîrtie de filtru indică pe ambalaj viteza de filtrare, dimensiunea porilor și uneori se marchează cutiile și cu o bandă colorată corespunzătoare porozității, respectiv bandă albă, bandă neagră, bandă roșie, bandă albastră, din care cauză, în mod obișnuit, se dă hîrtiei denumirea culorii respective (de exemplu hîrtie de filtru bandă albastră).

Mult mai comod se utilizează pentru filtrare plăci de sticlă poroasă, montate în diferite dispozitive de filtrare.

Mărimea porilor plăcii respective este marcată pe dispozitiv printr-o cifră, precedată de o literă care reprezintă calitatea sticlei (Tabela 9).

Tabela 9

Caracteristicile unor filtre de sticlă sinterizată (Jena)

Simbolul mărimii porilor	Diametrul mediu al porilor μ	Domeniul de utilizare
00	200—500	Pentru dispersarea gazelor în lichide la presiune joasă
0	150—200	Pentru dispersarea gazelor în lichide la presiune joasă, precum și pentru filtrarea precipitatelor cu granule foarte mari
1	90—150	Pentru filtrarea precipitatelor cu granule foarte mari, ca filtru grosier pentru gaze, la separarea substanțelor cu granule mari, precum și ca suport pentru un strat filtrant afînat la filtrarea precipitatelor gelatinoase
2	40— 90	La lucrări preparative cu precipitate cristaline
3	15— 40	La filtrarea precipitatelor cu granule de mărime medie, la lucrări preparative cu precipitate fine, ca filtru fin pentru gaze și pentru dispersarea fină a gazelor, pentru separarea substanțelor cu granule fine și ca filtru pentru mercur
4	5— 15	Pentru filtrarea analitică și preparativă a precipitatelor cu granule fine, pentru dispersarea unor bule de gaz foarte fine în lichide și ca ventil de închidere pentru mercur
5	0,7—1,5	Filtru bacterian, pentru obținerea unor bule de gaz foarte fine în lichide la presiune înaltă.

Plăcile de sticlă poroasă (numite și frite) prezintă, față de hîrtie, avantajul că sînt mai rezistente la acțiunea agenților chimici (acizi concentrați, substanțe oxidante etc.). Plăcile de sticlă po-

roasă nu pot fi utlizate în cazul filtrării soluțiilor concentrate de hidroxizi (deoarece sînt atacate de acestea) sau a suspensiilor care conțin substanțe solide foarte fin dispersate, deoarece filtrarea decurge mai încet decît în cazul filtrării cu hîrtie, iar porii se înfundă, îngreunînd mult curățirea filtrului după utilizare.

Dispozitivele de filtrare cu placă poroasă nu pot fi utilizate în cazul analizelor gravimetrice care necesită calcinarea precipitatului separat.

Aparatura necesară. Dacă filtrarea se execută la presiunea obișnuită, aparatura este foarte simplă, fiind constituită, în general, dintr-o pîlnie cu filtru, un sistem de fixare a acesteia și un vas de colectare pentru filtrat.

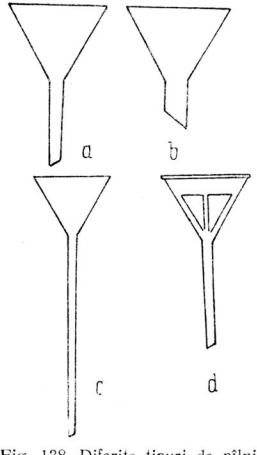


Fig. 138. Diferite tipuri de pîlnii pentru filtrare.

Pîlniile pentru filtrare la presiune obișnuită se împart în două categorii mari : pîlnii calitative (fig. 138, *a* și *b*) cu suprafața netedă, coada relativ largă și scurtă, indicate în general pentru filtrări rapide (de exemplu filtrarea la cald a soluțiilor saturate) și pîlnii cantitative sau analitice, cu coadă lungă și îngustă, prevăzute eventual cu nervuri inferioare (fig. 138, *c*, *d*), utilizate în lucrările de analitică. Pentru susținerea pîlniilor în timpul filtrării se utilizează stative de lemn sau inele fixate pe un stativ metalic obișnuit.

Dacă filtrarea se face la cald, pîlnia se introduce într-o manta metalică, de formă conică sau într-o spirală de cupru prin care circulă vapori de apă sau aer cald (fig. 139). Mult mai comode sînt mantalele încălzite electric, prevăzute cu un locaș conic pentru introducerea pîlniei.

Pentru filtrarea în vid se utilizează, în general, pîlniile Büchner (fig. 140), confecționate din porțelan sau din sticlă, prevăzute cu o placă perforată pe care se așază o rondelă de hîrtie de filtru mai groasă. În același scop se utilizează pîlnii și creuzete cu placă poroasă (fig. 141).

Pîlniile de filtrare în vid se montează în vasul de trompă cu ajutorul unui dop de cauciuc bine ajustat. Vasul se leagă la o

trompă de vid prin intermediul unui vas de siguranță (fig. 142).

Pentru montarea creuzetelor filtrante se utilizează manșoane speciale de cauciuc, care se livrează gata confecționate.

Efectuarea operației de filtrare. Ținînd seama de caracteristicile suspensiei care urmează să fie filtrată, de temperatura necesară și de eventuala prelucrare ulterioară a precipitatului separat, se aleg în primul rînd aparatura și mediul filtrant adecvat și apoi se montează instalația.

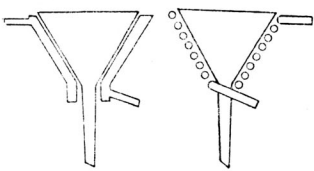


Fig. 139. Dispozitive pentru filtrare la cald.

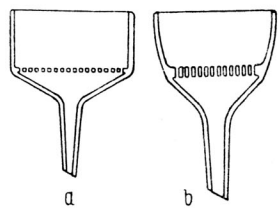


Fig. 140. Pîlnii pentru filtrare în vid :
a – pîlnie **Büchner de porțelan** ;
b – pîlnie Büchner de sticlă.

Dacă filtrarea se face la presiunea obișnuită și precipitatul separat este necesar pentru operații ulterioare, (de exemplu calcinare), hîrtia de filtru se împăturește în patru, se taie astfel în-

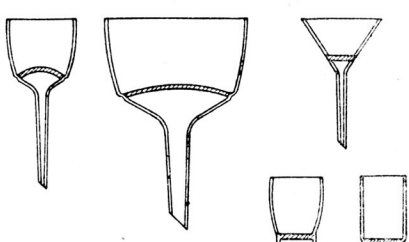


Fig. 141. Pîlnii de filtrare în vid cu placă de sticlă poroasă.

cît marginea conului de hîrtie la fixarea pe pîlnie să fie cu 5—10 mm sub marginea pîlniei, iar partea superioară a filtrului să adere perfect la pereții pîlniei. Pentru o aderență mai bună, se umezește hîrtia cu apă distilată.

Cînd filtrarea nu se execută în scopuri analitice (respectiv precipitatul nu se supune cantitativ unei operații ulterioare), se poate face o filtrare rapidă, utilizînd un filtru cutat, obținut prin împăturirea hîrtiei de filtru în modul indicat în fig. 143.

Înălțimea filtrului trebuie să fie cu 5—10 mm sub marginea pîlniei.

Hîrtia de filtru pentru pîlniile Büchner se ajustează exact pe diametrul acestora.

La filtrarea în vid se utilizează hîrtie groasă (sau mai multe rondele de hîrtie subțire), pentru a asigura folosirea întregii suprafețe de filtrare. Dacă se utilizează un strat filtrant prea subțire, filtrarea se face numai în locurile unde hîrtia se lipește de orificiile de pe fundul pîlniei.

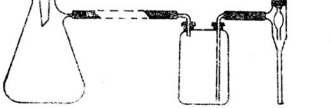


Fig. 142. Legarea dispozitivului de filtrare la trompa de apă, prin intermediul unui vas de siguranță.

Dacă filtrarea se face la cald, după montarea instalației și a filtrului, operația de filtrare poate fi începută numai atunci cînd mantaua de încălzire a ajuns la temperatura necesară.

Lichidul se toarnă pe filtru, încet, de-a lungul unei vergele de sticlă (baghetă), observînd ca nivelul lichidului să rămînă tot timpul cu 5—8 mm sub marginea hîrtiei.

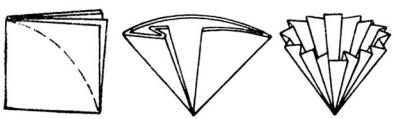


Fig. 143. Confecționarea filtrului plisat.

Dacă suspensia are un conținut ridicat în fază solidă, pentru a evita micșorarea vitezei de filtrare datorită încărcării filtrului, se lasă precipitatul să decanteze (să se depună), trecînd pe filtru, la început, lichidul limpede și abia la sfîrșit, și precipitatul. Este recomandabil ca spălarea precipitatului, în acest caz, să se facă înainte de a fi trecut pe filtru, adăugînd în pahar porțiuni mici din lichidul cu care se face spălarea. La sfîrșit, precipitatul rămas pe pereții paharului va fi trecut pe filtru cu un jet de lichid suflat

cu ajutorul unui stropitor (fig. 144). Spălarea se poate face și pe filtru, cu porțiuni mici de lichid. Nu se adaugă o porțiune nouă de lichid de spălare decît atunci cînd porțiunea anterioară s-a scurs complet de pe filtru.

La filtrarea în vid, în cazul cînd din instalație lipsește vasul de siguranță dintre trompa de apă și vasul de trompă în care se colectează filtratul, la sfîrșitul filtrării se destace mai întîi legătura dintre acestea, și apoi se oprește apa. Se evită, astfel, absorbția apei în vasul colector.

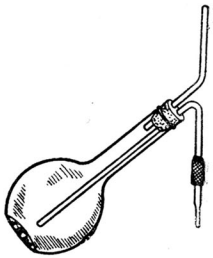


Fig. 144. Stropitor.

Toate aparatele utilizate la filtrare trebuie bine spălate la sfîrșitul operației.

Spălarea pîlniilor și a creuzetelor cu placă poroasă de sticlă se face trimițînd un jet de apă de jos în sus. Dacă precipitatul nu a fost îndepărtat, se face spălarea cu un agent chimic adecvat (exceptînd alcaliile).

D. DISTILAREA

1. **Distilarea simplă**

Se știe că, în timpul fierberii unui lichid pur la presiune constantă, temperatura vaporilor se menține constantă.

La încălzirea unui amestec de două sau de mai multe lichide cu puncte de fierbere foarte diferite, întîi va trece în fază de vapori componentul cel mai volatil, ceilalți componenți trecînd în ordinea crescîndă a volatilităților lor.

Fierberea (evaporarea) urmată de condensare se numește *distilare* și permite separarea componenților unei soluții pe baza diferenței dintre compoziția fazei lichide de a vaporilor în echilibru cu aceasta.

Dacă separarea poate fi realizată printr-o singură evaporare urmată de condensare, operația se numește *distilare simplă*. Separarea completă prin această operație se poate realiza numai atunci cînd unul dintre componenți este nevolatil sau dacă diferența dintre punctele de fierbere ale componenților este relativ mare (150 °C) și aceștia nu formează amestecuri azeotrope.

Aparatura pentru distilare simplă

Piesele principale ale unei instalații de distilare simplă sînt, de obicei, un balon rezistent la încălzire (blază de distilare), un refrigerent și vasele de colectare a distilatului (fig. 145).

Ca baloane de distilare se folosesc în mod obișnuit baloanele cu fund rotund, baloanele Würtz sau orice alt balon prevăzut cu un dop sau cu un cap de distilare, prin intermediul căruia se

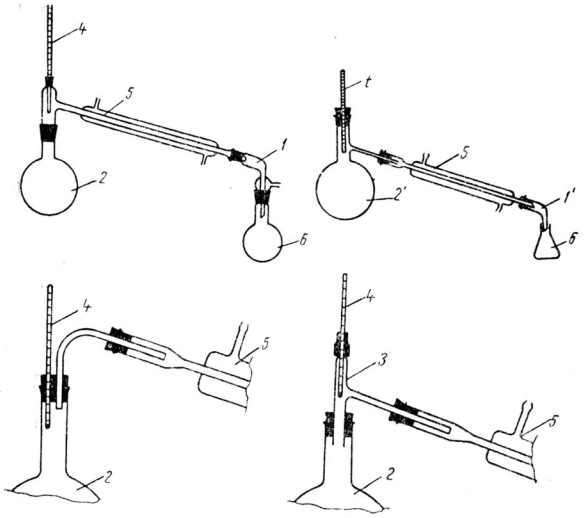


Fig. 145. Aparatură pentru distilare simplă :
1 – alonjă etanșă ; *1'* – alonjă simplă ; *2* – balon cu fund rotund ; *2'* – balon Würtz ; *3* – cap de distilare ; *4* – termometru ; *5* – refrigerent Liebig ; *6* – vas de colectare.

face legătura cu refrigerentul. Pentru îmbinarea diferitelor piese, mijlocul cel mai comod îl constituie șlifurile standardizate.

În locul în care vaporii ies din balon (pentru a intra în refrigerent) se montează un termometru. Rezervorul termometrului trebuie să se găsească puțin sub orificiul de evacuare, în calea vaporilor lichidului care distilă (fig. 145).

Condensarea vaporilor se face cu ajutorul unui refrigerent fixat etanș la tubul de evacuare. La distilarea simplă se utilizează,

de obicei, refrigerente tip Liebig (fig. 145) legate de tubul de evacuare cu ajutorul unui dop de cauciuc, sau prin sudură.

Felul agentului de răcire, intensitatea distilării și modul în care se fixează mantaua de răcire la refrigerent depind de temperatura vaporilor.

La refrigerente de sticlă obișnuită, pînă la 120 °C, și la sticla de Jena, pînă la 140—150 °C, răcirea se poate face cu apă cu circulație forțată în contracurent cu vaporii. Pînă la 250 °C, răcirea se poate face cu apă staționară în refrigerent, dar este mai indicat să se facă răcirea numai cu aer, folosind un tub de condensare fără manta. Aceste precauții se iau pentru a evita expunerea sticlei și, în special, a sudurilor la diferențe mari de temperatură.

Pentru a evita pierderile prin volatilizare, absorbția umidității din aer de către produsul distilat sau aprinderea vaporilor ușor inflamabili, refrigerentul se leagă etanș la vasul de colectare, prin intermediul unui tub de prelungire (alonjă) (fig. 145). Evacuarea la nișă a vaporilor necondensați și a gazelor necondensabile (aer la începutul distilării) se asigură de obicei prin intermediul unui tub cu $CaCl_2$.

Modul de lucru. Amestecul de lichide care urmează să fie supus distilării se introduce în balon pînă la maximum două treimi din volumul acestuia.

O dată cu lichidul, pentru a împiedica supraîncălzirea, se introduc în balon și cîteva pietricele (cioburi de porțelan poros) de mărimea boabelor de grîu. Acestea constituie centre de fierbere care contribuie la degajarea liniștită a vaporilor, fără ca lichidul să clocotească brusc. Pentru același scop, în special la cantități mici de lichide, se poate folosi și o capilară închisă la un capăt și introdusă în lichid cu capătul deschis.

Încălzirea balonului se conduce astfel, încît distilarea să decurgă lent și să nu se creeze supraplesiuni, astfel ca termometrul să indice temperatura reală a substanței care fierbe.

Creșterea continuă a temperaturii arată că nu distilează o substanță pură, ci un amestec care se îmbogățește treptat în componentul mai puțin volatil.

2. Distilarea fracționată

Dacă se supune distilării simple un amestec de două lichide cu volatilități apropiate, separarea nu se face complet și atît distilatul (componentul mai volatil) cît și reziduul din blază (lichidul mai puțin volatil) vor fi impurificate unul cu celălalt.

Dacă distilatul se supune unei noi distilări se obține un distilat mai bogat în componentul cu volatilitate mai mare. Redistî-

lînd astfel, de cîteva ori succesiv, se poate ajunge în final la un distilat cu concentrație mare în component mai volatil.

Acest proces de repetare a operației de distilare de un număr de ori se poate realiza într-o instalație unitară — *coloana de rectificare.*

Numărul de distilări simple succesive pe care-l poate realiza o coloană poartă numele de *număr de talere teoretice* al coloanei și el caracterizează eficacitatea coloanei respective. (Numărul teoretic de talere poate fi determinat experimental v. anexa 13).

Într-o coloană de fracționare, vaporii circulă de jos în sus, răcindu-se treptat, iar o parte din lichidul condensat (numit reflux) circulă de sus în jos, încălzindu-se.

Raportul dintre cantitatea de reflux care se întoarce în coloană și cantitatea de distilat colectat în unitatea de timp, se numește *raport* sau *rație de reflux.*

(Dacă nu se colectează distilat coloana lucrează cu reflux total).

De-a lungul coloanei va exista o gamă de temperaturi de fierbere cuprinse între temperatura de fierbere a amestecului din blază și temperatura de condensare a lichidului mai volatil, în partea de sus a coloanei (datorite variației de compoziție în lungul coloanei).

La întîlnirea vaporilor cu refluxul, componentul mai puțin volatil va condensa și se va scurge către blază împreună cu refluxul, iar din reflux (faza lichidă), va trece în vapori componentul mai ușor volatil. În felul acesta, vaporii se îmbogățesc în componentul mai volatil, iar refluxul se îmbogățește în componentul mai puțin volatil.

Deci eficacitatea coloanei va fi cu atît mai mare cu cît contactul dintre vapori și reflux va fi mai intim și cu cît cantitatea de reflux va fi mai mare.

a. *Aparatura pentru distilare fracționată*

Instalația pentru distilare fracționată cu coloană este constituită din cîteva piese principale: balonul de distilare (blaza), coloana de rectificare cu izolare sau compensare termică, dispozitivul de condensare și colectorul de distilat (fig. 146).

Afară de aceste piese mai sînt necesare și o serie de accesorii, ca: termometre, dispozitive pentru încălzirea balonului de distilare, dispozitive de reglare automată a fierberii sau a preluării distilatului etc.

B a l o n u l d e d i s t i l a r e. Balonul de distilare, numit și blază, are de obicei fundul rotund, două-trei gîturi cu șlif, unul

pentru asamblarea la coloană, iar celelalte, pentru introducerea unui termometru, a unui capilar, a unui dispozitiv de încălzire cu imersiune, a unui tub de luat probe etc.

Încălzirea blazei se face de obicei din exterior, cu ajutorul curentului electric. Rezistența electrică se montează într-o calotă de material ceramic sau de țesătură izolantă termorezistentă (azbest sau împletitură de vată de sticlă specială).

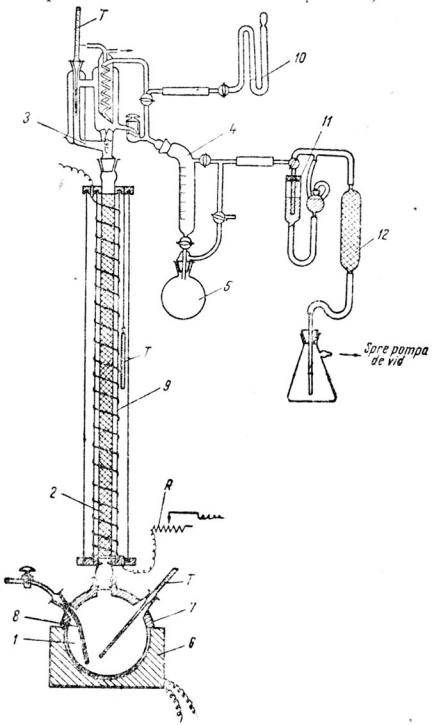


Fig. 146. Instalație de distilare fracționată, în vid :
1 – blaza ; *2* – coloană cu umplutură ; *3* – condensator ; *4* – alonja Anschütz-Thiele ; *5* – vas colector ; *6* – calotă de încălzire ; *7* – izolație ; *8* – capilară ; *9* – manta de compensare ; *10* – manometru ; *11* – manostat ; *12* – trapă de reținere ; *T* – termometre ; *R* – reostat.

Această calotă urmărește forma blazei, dar este mai mare decît ea, neavînd puncte de sprijin.

Partea de deasupra a blazei se izolează cu azbest.

Pentru atingerea și menținerea unei temperaturi corespunzătoare în blază, precum și pentru reglarea debitului de vapori în coloană, este necesar să se monteze un reostat în serie cu rezistența electrică de încălzire.

O reglare rapidă și suficient de fină a temperaturii din blază se poate face, fie prin apropierea sau distanțarea calotei față de balon, fie adăugînd sau îndepărtînd porțiuni din izolația părții superioare a blazei.

O altă posibilitate de încălzire este cufundarea blazei într-o baie conținînd glicerină, parafină, ulei etc., încălzită la rîndul ei electric.

Coloana de distilare. Cele mai frecvente coloane de distilare sînt:

— coloanele cu peliculă (cu și fără umplutură);

— coloanele cu talere.

În continuare vor fi descrise numai *coloanele cu peliculă*, care sînt mai ușor de procurat sau de confecționat.

În aceste coloane, contactul dintre vapori și lichid se face pe pelicula de lichid care se formează de-a lungul coloanei.

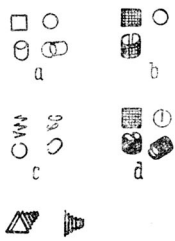


Fig. 147. Elemente de umplutură:
a – inele Raschig de sticlă; *b* – inele Raschig din plasă; *c* – elemente cu o singură spiră; *d* – inele Nikolojenova; *e* – spirale cu secțiunea triunghiulară.

Pelicula se poate realiza numai pe perete (coloane goale cu pereții drepți, sub formă de spirale sau de *împunsături*) sau, pentru mărirea suprafeței de contact se introduce în coloană o umplutură corespunzătoare, dispusă uniform sau neuniform, obținîndu-se astfel o eficacitate mulțumitoare.

Pentru realizarea unui contact mai bun între vapori și reflux, umplutura trebuie să aibă o suprafață cît mai mare.

Umpluturile cel mai des întîlnite sînt: spirale cu secțiuni diferite de material inoxidabil sau de sticlă, inele cu diametrul egal cu înălțimea (Raschig), de sticlă sau de sită metalică etc. (fig. 147).

Aceste umpluturi pot fi realizate în laborator, cu mijloace simple.

Spiralele se confecționează, de obicei, din sîrmă nichel-crom, de rezistență electrică, sub formă de mici inele deschise —o singură spiră — sau bucățele de spirală cu secțiunea triunghiulară.

Pentru obținerea umpluturii de sîrmă cu o singură spiră se procedează în felul următor:

În capătul unui ax (sîrmă) de oțel cu diametru adecvat se face o crestătură. În această crestătură se fixează un capăt al sîrmei de nichel-crom și aceasta se înfășoară de cîteva ori în jurul axului (pentru ghidaj); apoi se montează axul într-o menghină, între două bucăți de lemn și, prin rotirea lui, se obține spirala. Spirala rezultată se taie în lung.

Aceeași înfășurare se poate obține rotind axul cu ajutorul unui motor, al unui strung etc. Dacă în locul axului se fixează la strung un dorn triunghiular, cu oarecare îndemînare se obține o spirală, prin tăierea căreia rezultă elemente de umplutură ca în fig. 147, *e*.

Inelele Raschig se confecționează din tuburi de sticlă cu diametru mic, care se rup după crestare introducîndu-se capătul tubului într-un orificiu cu adîncimea de 3—4 mm, practicat într-o bucată de lemn.

Pentru a asigura o bună eficacitate a coloanei, este necesar să se ia toate măsurile de evitare a formării unor canale de trecere preferențiale pentru vapori și lichid, care duc la micșorarea suprafeței de contact.

În acest scop trebuie respectate cîteva condiții:

— între diametrul coloanei și al elementelor de umplutură trebuie să fie un anumit raport (minimum 8 : 1);

— coloana trebuie să fie montată perfect vertical;

— umplutura trebuie să se așeze cît mai uniform (se trasează ușor și se introduce în același timp cu un lichid);

— din loc în loc se montează conuri de material inoxidabil, de obicei site, care culeg lichidul de pe pereți și-l aduc în centrul coloanei;

— trebuie respectate indicațiile de punere în regim a coloanei.

Izolarea coloanei. Pentru a asigura condensarea vaporilor mai grei și evaporarea fracțiunii mai ușoare pe toată lungimea coloanei este necesar ca aceasta să fie menținută, în timpul distilării, într-un anumit regim termic caracteristic amestecului de distilat.

Temperatura este mai înaltă la baza coloanei, în apropiere de blaza încălzită, și scade treptat către capul coloanei.

Temperatura scade de-a lungul coloanei și în funcție de pierderile de căldură în exterior, care sînt cu atît mai mari cu cît temperatura în coloană este mai înaltă și diametrul coloanei este mai mic.

Pentru a obține o eficacitate maximă, trebuie împiedicat schimbul de căldură cu exteriorul, astfel încît practic coloana să funcționeze în regim adiabatic (să nu primească și să nu cedeze căldură).

În cazul lichidelor cu punct de fierbere jos, pierderile de căldură în mediul înconjurător sînt mici, regimul termic stabilindu-se de la sine.

În cazul lichidelor cu punct de fierbere mai înalt, pentru realizarea unui astfel de regim se izolează coloana cu vată de sticlă, cu azbest, plută, magnezită etc. La coloanele de construcție modernă (adiabatice), această izolare se realizează cu ajutorul unei mantale vidate, cu pereții argintați (similare vaselor Dewar). Aceste coloane pot fi utilizate la temperaturi care nu depășesc 130°C.

Dacă, prin izolare, regimul termic nu poate fi menținut, se face compensarea pierderilor de căldură îmbrăcînd coloana într-o manta încălzită cu ajutorul unei rezistențe electrice, care este prevăzută cu un reostat de reglare. Este recomandabil ca în exteriorul mantalei de compensare să se monteze încă o manta de sticlă, pentru a evita efectul curenților de aer.

La coloanele înalte, compensarea se face pe zone, fiecare cu încălzire și cu reglare proprie.

Spre mijlocul fiecărei zone se montează un termometru, cu ajutorul căruia se urmărește continuu temperatura.

Curentul de încălzire se reglează astfel, încît în tot timpul distilării temperatura mantalei să fie cu 3—4 °C mai mică decît cea a vaporilor (indicată de termometrul din capul coloanei).

Dispozitivul de condensare. Acest dispozitiv, numit și capul coloanei, are mai multe funcțiuni :

— permite măsurarea exactă a temperaturii vaporilor. Pentru aceasta, rezervorul termometrului trebuie să se găsească complet în curentul de vapori care iese din coloană, dar în afara refluxului.

— condensează practic total vaporii ;

— distribuie într-un raport fixat refluxul și colectatul ;

— face legătura cu atmosfera (sau cu vidul);

— face legătura cu vacuummetrul (cînd se lucrează în vid);

— face legătura cu vasul colector.

Vasul colector. Vasul colector servește la prinderea și, eventual, la măsurarea directă a distilatului. El se compune de obicei, dintr-o alonjă și dintr-un balon obișnuit.

În cazul în care distilarea se face în vid, alonja trebuie să permită schimbarea baloanelor pentru colectarea diverselor probe sau fracțiuni, fără a se întrerupe vidul în coloană. Astfel de

alonje modificate sînt reprezentate în fig. 148 și 149. Cu ajutorul alonjei din fig. 148 (dispozitiv-păianjen) se schimbă vasul de colectare a distilatului printr-o simplă rotire. Acest tip de alonjă prezintă dezavantajul că limitează numărul și volumul fracțiunilor care pot fi colectate.

Alonja Anschüz-Thiele (fig. 150) prezintă avantajul că permite colectarea unui număr oricît de mare de probe măsurate. În cursul distilării se deschide robinetul *1* și se rotește robinetul cu trei căi *2*, astfel ca vasul de colectare *5* să comunice cu vidul. Dacă robinetul *4*

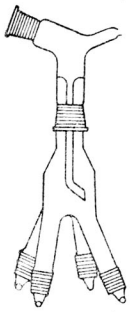


Fig. 148. Dispozitiv „păianjen" pentru colectarea separată a fracțiunilor de la distilarea în vid.

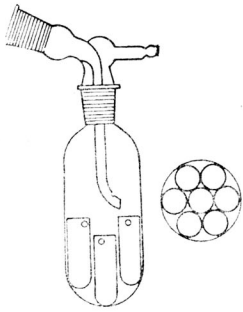


Fig. 149. Dispozitiv pentru colectarea unui număr mai mare de fracțiuni în vid.

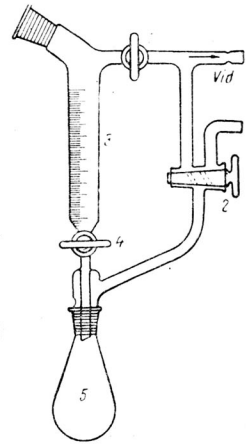


Fig. 150. Alonjă Anschütz-Thiele:
1, 4 – robinete simple; *2* – robinet cu trei căi; *3* – tub gradat; *5* – vas colector.

este deschis, distilatul se scurge în vasul de colectare *5*. Dacă robinetul *4* este închis, distilatul se prinde în tubul gradat *3* și se golește în vasul de colectare numai după obținerea volumului dorit. La schimbarea vasului de colectare se închide robinetul *4*, se introduce aer în vasul de colectare, rotind robinetul *2* cu 180°, și se procedează la schimbarea balonului. După fixarea, la alonjă, a unui vas colector, se închide pentru scurt timp robinetul *1* și se leagă vasul la vid, rotind din nou robinetul *2* cu 180°. După vidarea noului vas colector se restabilește legătura aparaturii cu vidul, prin deschiderea robinetului *1*.

b. *Prepararea probelor pentru distilare*

Probele care se supun distilării se pregătesc pentru aceasta în felul următor:

— Se îndepărtează eventualele suspensii prin filtrare sau decantare.

— Se îndepărtează umiditatea (cu sulfat de sodiu anhidru, prin decantare, salifiere etc.).

— În cazul cînd există aciditate anorganică se procedează la neutralizarea ei, în scopul protejării umpluturilor metalice.

— Se elimină din amestec eventualele impurități care, prin concentrare și supraîncălzire, ar putea provoca explozii (de exemplu peroxizii).

— Se măsoară cantitatea care se introduce în blază (astfel încît să nu depășească două treimi din volumul acesteia).

— Se determină constantele fizice ale amestecului (densitate, indice de refracție etc.).

c. *Tehnica fracționării în coloană*

Pentru a realiza eficacitatea maximă a unei coloane este necesară o manipulare corectă. Înainte de utilizarea unei coloane cu care nu s-a lucrat un timp mai lung sau căreia i s-a schimbat umplutura, trebuie să se execute operația de spălare a coloanei prin înecare cu un dizolvant organic ușor volatil și uscarea ei prin suflare cu aer uscat și filtrat.

Pentru a elimina complet aerul din coloană și pentru a se forma o peliculă continuă pe întreaga suprafață a umpluturii este necesar să se facă de cîteva ori operația de înecare a coloanei la dizolvant organic și cu amestecul supus distilării.

În acest scop se introduce în blază amestecul, se începe circulația apei prin refrigerent și a curentului electric prin dispozitivele de încălzire. După intrarea coloanei în regim (lucrîndu-se fără colectare de distilat, cu reflux total) se menține corect temperatura în manta, intensificînd treptat încălzirea balonului, pînă cînd refluxul nu se mai poate întoarce în blază și coloana începe să se umple cu lichid (se produce fenomenul de înecare).

După ce coloana s-a umplut cu lichid, se reduce încălzirea blazei (fără să se întrerupă fierberea și condensarea vaporilor în capul coloanei), astfel încît lichidul adunat să se scurgă în balon.

Se repetă operația de înecare de cîteva ori și apoi se trece la punerea coloanei în regim (atingerea stării de echilibru).

Pentru aceasta se lucrează cu reflux total, reglînd astfel încălzirea blazei, încît să se mențină coloana puțin sub debitul

de înecare, și urmărind temperatura în capul coloanei și în blază. Atunci cînd diferența dintre aceste temperaturi se menține constantă timp de 30 min, aducerea coloanei în regim se poate considera terminată.

Un control mai precis se poate face măsurînd (pe probe foarte mici) o constantă fizică a distilatului (de ex. indicele de refracție). Cînd valorile constantelor sînt consecutiv identice, echilibrul coloanei a fost atins și se poate începe colectarea probelor de distilat. Pregătirea coloanei și aducerea ei în regim pot dura 1—12 ore, după felul și înălțimea stratului de umplutură.

În cursul distilării, în funcționarea coloanei pot apărea tulburări care se manifestă prin variația cantității de reflux sau chiar prin înecarea coloanei.

Printre cauzele care pot provoca aceste tulburări sînt: variații în regimul de încălzire a blazei sau a mantalei și înfundarea parțială a coloanei, datorită depunerii unor impurități insolubile sau tasării neuniforme a umpluturii.

Variațiile regimului de încălzire se pot datori modificărilor bruște și neatente ale curentului de alimentare a rezistențelor de încălzire sau variațiilor de tensiune din rețea.

Dacă blaza sau mantaua sînt supraîncălzite, se acumulează lichid în partea superioară a coloanei, deoarece vaporii, degajați în cantitate prea mare, împiedică întoarcerea refluxului în blază.

Înecarea în partea inferioară a coloanei indică o temperatură prea joasă a mantalei.

La reglarea curentului de alimentare trebuie să se țină seamă că efectele variației curentului de alimentare nu se văd imediat, ci abia după 5—15 min.

Reglarea mai rapidă și mai fină a temperaturii la blază se poate face, așa cum s-a mai spus, prin ridicarea sau coborîrea calotei de încălzire sau prin modificarea stratului de izolație din partea superioară a blazei.

Dacă înecarea se produce din cauza imperfecțiunilor sau a colmatării umpluturii, se procedează la schimbarea și la așezarea corectă a acesteia în coloană.

Colectarea fracțiunilor se face în funcție de temperatura vaporilor din capul coloanei. Dacă temperatura este constantă sau crește foarte puțin, distilatul poate fi colectat ca fracțiune unitară. Cînd temperatura începe să crească, se colectează fracțiuni intermediare, pînă la o nouă stabilire a temperaturii corespunzătoare altei fracțiuni unitare.

În cazul distilării unui amestec complex de componenți cu temperaturi de fierbere apropiate, se colectează mai multe fracțiuni de volume egale, stabilindu-se ulterior puritatea prin analiză.

Afară de conducerea corectă a operației de distilare este foarte important să se facă notarea corectă și completă a datelor obținute, în vederea prelucrării lor ulterioare.

Pentru o mai bună înțelegere a datelor care trebuie notate, precum și a ordinii de înregistrare a lor, se întocmește o tabelă. În tabela 10 se urmărește distilarea unui amestec de benzen și toluen.

Tabela 10

Denumirea operației : Distilarea amestecului de benzen și toluen.

Caracteristicile coloanei cu care se lucrează : Numărul de talere teoretice determinat cu amestec de benzen și tetraclorură de carbon la reflux total=12.

Parametrii constanți ai procesului : Raportul de reflux 5 : 1. Presiunea atmosferică=766 mm Hg.

Constantele fizice principale ale compușilor puri și ai amestecului de distilat

		Benzen	Toulen	Amestec de distilat
Punctul de fierbere	p. f.	80,07 °C	110,56 °C	—
Densitatea	ϱ_{20}	0,8786 g/cm³	0,8665 g/cm³	0,872 g/cm³
Indicele de refracție	n^{20}	1,50096	1,49624	1,4983

Volumul amestecului de prelucrat : 2000 ml

Nr.	Temperatura capului, °C	Temperatura mantalei, °C	Temperatura blazei, °C	Doza colectată, ml	Volumul total colectat de la început, ml	Indicele de refracție, n^{20}	Densitatea ϱ_{20} g/cm	Observații
1	75	72	82	—	—	1,4802	0,79	Prima picătură (impuritate)
2	78	75	83	10	10	1,4995	0,878	Benzen
3	80	76	85	15	25	1,5005	0,8785	
.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	
20	82	79	111	50	1000	1,499	0,8779	Fracțiuni intermediare benzen-toluen
21	84	80	111	20	1020	1,498	0,8765	
22	90	86	111	20	1040	1,497	0,873	
23	96	93	111	20	1060	1,497	0,871	
24	105	100	111	20	1080	1,4965	0,869	
25	110	106	111	20	1100	1,4963	0,867	
26	111	108	112	10	1110	1,49625	0,8665	Toulen
27	111	108	112	100	1210	1,49625	0,8665	
.	.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	.	
35	111	108	120	20	1920	1,49625	0,8663	Nu mai distilă
	—	—	—	—	50	1,4932	0,860	Reziduu din blază
	—	—	—	—	30	—	—	Pierderi

3. Distilarea în vid

Datorită faptului că temperatura de fierbere scade o dată cu micșorarea presiunii, în unele cazuri este indicat ca operația de distilare să se facă la presiune joasă (în vid). Executarea operației de distilare în vid este justificată în următoarele situații:

— In separarea substanțelor care se descompun la temperatura care s-ar atinge în cazul lucrului la presiunea atmosferică.

— Prin scăderea presiunii se mărește intervalul dintre punctele de fierbere ale substanțelor, permițînd separarea lor cu ajutorul unor coloane cu un număr mai mic de talere.

— Poate fi împiedicată formarea unor amestecuri azeotrope.

Din punctul de vedere al desfășurării procesului și al modului de lucru, distilarea și rectificarea în vid sînt adaptări ale acestor operații la presiunea atmosferică.

Alegerea presiunii (a vidului) de lucru se face în funcție de temperatura la care se descompune substanța cea mai labilă din amestec, de temperatura de fierbere a substanței cele mai volatile și de posibilitățile utilajului existent.

Temperatura de fierbere scade foarte mult cu presiunea (acest lucru este bine ilustrat de datele din tabela 11). La alegerea condițiilor de lucru trebuie să se evite însă reducerea temperaturilor de fierbere sub 50 °C, deoarece, sub această temperatură, condensarea totală se realizează greu.

Tabela 11

Scăderea aproximativă a temperaturii de fierbere, în funcție de presiune

Presiunea, mm Hg	Temperatura de fierbere, °C
760	~ 350
10	~ 250
1	~ 200
0,1	~ 150
0,01	~ 100
0,001	~ 50

De asemenea trebuie să se evite lucrul la presiuni foarte joase, atunci cînd nu se poate măsura vidul cu precizie corespunzătoare.

Erori mici la măsurarea vidului pot falsifica foarte mult identificarea produselor colectate. De exemplu, dacă se citește vidul cu o eroare de minus 1 mm Hg (la o presiune absolută de 3—4 mm Hg) se poate colecta un produs care fierbe cu 100 °C mai sus decît cel presupus pe baza vidului măsurat.

Mijloacele de realizare a vidului se aleg în funcție de presiunea remanentă necesară. Astfel, trompele de apă se utilizează pînă la 20 mm Hg; pompa de vid obișnuită pînă la 1 mm, iar

pompa de vid cuplată cu pompa de difuziune pînă la 1×10^{-4} mm Hg.

Trebuie alese, de asemenea, mijloacele adecvate pentru păstrarea constantă și măsurarea vidului și pentru protejarea pompei de acțiunea vaporilor.

Instalațiile de distilare și rectificare care funcționează la presiunea atmosferică pot fi adaptate pentru executarea acestor operații în vid, cu următoarele modificări:

— Pentru reglarea fierberii se introduce aer, în locul pietricelelor, printr-o capilară deschisă, a cărei secțiune poate fi reglată cu ajutorul unei cleme Mohr; clema se montează pe un tub de cauciuc pentru vid, la capătul exterior al capilarei.

— Dacă substanțele supuse distilării sînt sensibile la aer sau dacă se lucrează la vid foarte înaintat, uniformizarea fierberii se face introducînd în balon vată de sticlă.

— Balonul de distilare trebuie ales astfel, încît să se micșoreze pe cît posibil pierderile de presiune. În acest scop se folosesc baloane cu gît sau tuburi laterale largi.

— Pentru a preveni spargerea balonului în timpul lucrului se aleg vase cu pereți mai groși, de sticlă de calitate superioară și, neapărat, cu fund rotund (nu plat).

În cazul distilării substanțelor cu greutate moleculară mare trebuie folosite baloane cu tubul lateral de evacuare a vaporilor sudat cît mai jos posibil; dacă se utilizează baloane obișnuite trebuie creată o presiune corespunzătoare pentru ridicarea vaporilor la nivelul tubului; aceasta corespunde la o ridicare a punctului de fierbere cu 10—20 °C.

— Utilizarea alonjelor sau a dispozitivelor de colectare care permit prelucrarea fracțiunilor de distilat fără întreruperea vidului în instalație (de exemplu alonjă Anschütz-Thiele).

— Încălzirea trebuie să fie omogenă și ușor de reglat. Adeseori, la substanțele neinflamabile, se poate conduce distilarea încălzind balonul cu becul de gaz ținut în mînă.

La efectuarea distilării în vid, executantul trebuie să poarte neapărat ochelari sau mască de protecție de material neinflamabil.

4. Amestecuri azeotrope

Unele amestecuri de doi sau de trei componenți, la anumite raporturi între constituenți, se comportă la fierbere ca o substanță pură, respectiv temperatura se menține constantă în timpul fierberii, vaporii avînd aceeași compoziție ca și faza lichidă.

Aceste amestecuri se numesc *azeotrope*, sau *amestecuri cu temperatură de fierbere constantă.*

Dacă, inițial, între componenți există un alt raport decît cel corespunzător azeotropului, acest amestec se va comporta la distilare ca și cum ar fi constituit din două substanțe diferite: amestecul azeotrop și componentul în exces.

Temperatura (punctul) de fierbere a amestecului azeotrop este diferită de cea a substanțelor care-l compun. Se cunosc amestecuri azeotrope cu temperatură de fierbere minimă și cu temperatură de fierbere maximă, după cum aceasta este mai mică sau mai mare decît temperatura de fierbere a fiecărui component luat individual.

Dintre amestecurile azeotrope cunoscute, majoritatea au temperatura de fierbere minimă.

Separarea componenților unui amestec azeotrop se poate realiza prin distilare la o altă presiune, deoarece presiunea de vapori a componenților nu variază, practic, niciodată în aceeași măsură cu variația presiunii totale. De exemplu, micșorînd presiunea, conținutul de alcool etilic din amestecul său azeotrop cu apa crește astfel, încît la o presiune remanentă de 75 mm Hg, nu se mai formează amestec cu temperatura de fierbere constantă.

Altă metodă de separare a componenților unui amestec azeotrop se bazează pe adăugarea unui al treilea component, care poate forma un nou amestec azeotrop cu temperatura de fierbere mai joasă. De exemplu, la prepararea alcoolului absolut prin distilarea unui amestec de alcool, apă și benzen, distilează la început un azeotrop constituit din benzen, alcool și apă, apoi un alt azeotrop care conține benzen și alcool și la sfîrșit, se obține alcool absolut.

Separarea unui component dintr-un amestec azeotrop se poate realiza și prin solidificarea sau precipitarea componentului respectiv.

5. Antrenarea cu vapori

O metodă de separare utilizată adeseori în chimia organică, în special în cazul separării unor substanțe pure din amestecuri cu cantități mari de produse rășinoase, sau la separarea unui component volatil termolabil de unul nevolatil, este antrenarea cu vapori.

De cele mai multe ori se folosesc, ca agent de antrenare, vaporii de apă, dar pot fi folosiți și vaporii altor lichide (de exemplu fracțiuni de petrol sau de mercur) sau chiar un gaz

inert. Antrenarea cu vapori de apă este o distilare simplă, în care vaporizarea amestecului se face cu ajutorul vaporilor de apă care iau naștere sau care se introduc direct în amestecul de distilat.

Presiunea vaporilor se adaugă la presiunile parțiale ale celorlalți componenți, micșorînd temperatura de distilare.

Antrenabilitatea cu vapori de apă este o proprietate generală a substanțelor, realizarea ei practică depinzînd numai de mărimea presiunii de vapori a substanței în prezența apei la temperatura de distilare; această proprietate nu este specifică unui anumit grup de substanțe.

După comportarea lor la antrenarea cu vapori de apă, substanțele pot fi împărțite în două categorii:

a) Substanțe *insolubile în apă*, care nu-și modifică presiunea de vapori în prezența apei (hidrocarburi, derivați halogenați și nitroderivații hidrocarburilor).

În seriile omoloage ale acestui grup de combinații, presiunea de vapori (și deci antrenabilitatea) scade mult cu creșterea greutății moleculare.

Astfel, xilenul se antrenează mai greu decît toluenul și, acesta, mai greu decît benzenul.

La antrenarea cu vapori de apă a acestor substanțe, compoziția fazei de vapori (deci și a distilatului) se poate exprima în funcție de greutățile moleculare și de presiunile de vapori la temperatura de fierbere, cu ajutorul relației:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{M_1 \times p_1}{M_2 \times p_2} \varphi,$$

în care:

W_1 este masa substanței distilate;

W_2 — masa apei din faza de vapori;

M_1 — masa moleculară a substanței distilate;

M_2 — masa moleculară a apei;

p_1 și p_2 sînt presiunile de vapori respective;

$\varphi = 0{,}3 \ldots 0{,}7$ este factor de corecție.

b) Din grupa a doua fac parte substanțele *solubile în apă*, care își micșorează presiunea de vapori în prezența acesteia.

Scăderea presiunii de vapori se explică prin formarea hidraților în soluție apoasă.

În seriile omoloage ale acestui grup de substanțe, antrenabilitatea cu vapori crește cu greutatea moleculară.

Antrenabilitatea acestor substanțe poate fi mărită, adăugîndu-se la apă o sare inertă anorganică. Cele mai bune rezultate, în acest sens, se obțin cu adaosuri de clorură de sodiu. Se

presupune că aceste săruri acționează asupra gradului de hidratare, pe care îl micșorează.

Mărindu-se presiunea de vapori a substanței care se purifică, viteza distilării cu vapori crește mult cu temperatura; de aceea, în cazul în care nu se produce descompunerea substanței la temperaturi mai înalte, se lucrează cu vapori supraîncălziți.

Aparatura utilizată la antrenarea cu vapori de apă

Instalațiile uzuale pentru antrenarea cu vapori de apă se compun dintr-un generator de vapori, un balon de distilare și un refrigerent (fig. 151, *a*).

Generatorul de vapori poate fi confecționat ușor dintr-un balon cu fund rotund sau plat, sau dintr-un vas conic. În cazul distilării unor cantități mai mari de substanță se utilizează un generator de vapori cu capacitate mai mare, confecționat din metal

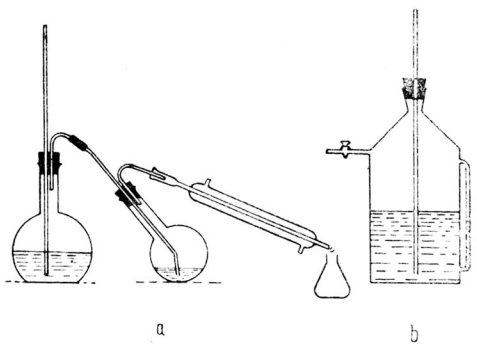


Fig. 151. Antrenarea cu vapori de apă:
a – instalație pentru antrenarea cu vapori de apă; *b* – generator de vapori confecționat din cupru.

(de preferință de cupru) și prevăzut cu o sticlă de nivel. Forma vasului poate fi cea din fig. 151, *b*.

Pentru a evita aspirarea lichidului de distilat în generatorul de vapori (în cazul cînd se întrerupe încălzirea și se face vid datorită condensării vaporilor în generator), generatorul trebuie prevăzut cu un tub de siguranță, prin care poate fi aspirat aer din atmosferă.

Pentru a fi împiedicată condensarea apei în balonul de distilare, acesta se încălzește la temperatura de distilare și se izolează, intercalîndu-se și un separator de condensat între generator și balon.

Balonul de distilare se așază, de obicei, oblic (ca în fig. 15, *a*), pentru a micșora pericolul de împroșcare a amestecului de distilat.

Vaporii sînt introduși cît mai aproape de fundul balonului de distilare, pentru a se realiza o antrenare cît mai bună.

La prelucrarea unor amestecuri care pot da, în cursul distilării, depozite solide de rășini, se adaugă cantități mici de substanțe tensioactive, care împiedică formarea unor cruste pe pereți, rășina rămînînd dispersată în lichid sub forma unor mici granule.

În cazul distilării cu vapori la temperaturi mai înalte, supraîncălzirea vaporilor se poate realiza, fie introducîndu-i la 100 °C în amestecul de distilat încălzit la o temperatură superioară, fie supraîncălzindu-i în prealabil la temperatura dorită.

Supraîncălzirea vaporilor se poate realiza cu ajutorul unor serpentine, de preferință de cupru (fig. 152). Încălzirea acestor serpentine se poate face cu flacără directă sau prin intermediul unei băi de aer sau de ulei.

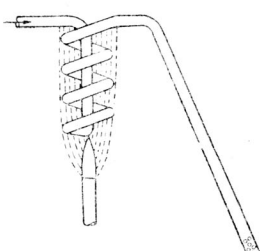


Fig. 152. Supraîncălzitor de abur, din cupru.

Dacă distilarea cu vapori supraîncălziți se conduce la temperatură mai înaltă decît 120—130 °C, este necesar ca înainte de a ajunge la refrigerentul cu apă să se monteze încă un refrigerent, răcit cu aer.

Instalația de distilare cu vapori supraîncălziți trebuie să fie prevăzută cu două termometre (pentru măsurarea temperaturii vaporilor la intrarea și la ieșirea din balonul de distilare).

Distilarea cu vapori de apă poate fi condusă și în vid, cu rezultate foarte bune. Aparatura de distilare în vid este cea obișnuită. Vaporii de apă se introduc prin tubul capilar, care servește, de cele mai multe ori, la barbotarea cu aer. Mai simplu este, însă, să se introducă în blază, o dată cu amestecul care se purifică, și o cantitate suficientă de apă, conducînd încălzirea astfel, încît să se obțină vapori cu temperatura necesară.

Pentru a evita pierderile de substanțe trebuie să se realizeze o condensare completă, răcind bine și vasul de colectare.

Adeseori, produsul distilării cu vapori se obține sub formă de emulsie și este necesar să se facă separarea prin salifiere sau prin extracție cu un dizolvant organic.

E. DETERMINAREA DENSITĂȚII LICHIDELOR

Masa unității de volum se numește *densitate* sau *masă specifică*, se notează de obicei cu ρ și se exprimă prin raportul dintre masa m a substanței date și volumul ei V:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

Raportul dintre greutatea G și volumul V al unei substanțe reprezintă greutatea specifică γ a acelei substanțe:

$$\gamma = \frac{G}{V} \text{ (gf/cm}^3\text{)}.$$

Deoarece greutatea unui corp este $G = mg$, în care g este accelerația gravitației, constantă pentru o localitate dată, într-un loc dat de pe pămînt, greutățile corpurilor sînt proporționale cu masele lor. În consecință, densitatea și greutatea specifică a unui corp, determinate în același loc, au valori numerice egale deși, așa cum s-a arătat în relațiile de mai sus, au dimensiuni diferite.

Densitatea este o proprietate caracteristică pentru o substanță, în anumite condiții de temperatură și de presiune. Schimbarea acestor doi parametri determină schimbarea volumului și, în consecință, și a densității.

La determinarea densității corpurilor lichide, influența presiunii este neglijabilă; în schimb, temperatura trebuie să fie menținută riguros constantă, indicînd valoarea acesteia, de exemplu ρ_{20}.

În practică, datorită metodelor comparative de măsurare a densității, se folosește noțiunea de densitate relativă notată cu ρ_4^t care reprezintă raportul (adimensional) dintre masa m a unui volum V dintr-o substanță la temperatura t și masa m_0 a aceluiași volum V, al unui lichid de referință, care este de obicei apa la 4 °C.

Densitatea, fiind o constantă caracteristică, poate servi la identificarea substanțelor chimice și la determinarea gradului lor de puritate.

Principiul metodelor de determinare a densității se bazează pe măsurarea masei unui volum cunoscut de substanță, a volumului unei mase precis cunoscute, sau pe măsurarea atît a volumului cît și a masei corpului.

Dintre metodele cele mai utilizate pentru determinarea densității lichidelor fac parte: metoda picnometrului, metoda cîntăririi hidrostatice (balanța Mohr) și metoda plutitorilor liberi.

1. Metoda picnometrului

Această metodă se bazează pe determinarea masei unui volum exact măsurat din lichidul analizat.

Picnometrele uzuale, reprezentate în fig. 153 sînt confecționate din sticlă de Jena, Pyrex sau din cuarț și au capacități diferite, de la 5—50 ml, etalonate exact în prealabil.

Primul picnometru reprezentat în fig. 153, are dopul șlefuit, străbătut de o deschidere capilară. Înălțimea de ridicare a lichidului în capilară, după astuparea picnometrului cu dopul respectiv, permite măsurarea precisă a volumului. Acest tip de picnometru se folosește, de obicei, pentru determinarea densității la temperatura camerei.

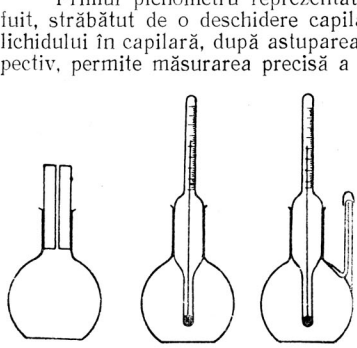


Fig. 153. Picnometre

Ultimile două tipuri de picnometre reprezentate în fig. 153 sînt prevăzute cu termometre care permit citirea temperaturii lichidului.

Modul de lucru. Înainte de începerea fiecărei determinări, picnometrul trebuie să fie bine spălat și uscat. Spălarea se face cu amestec cromic, apă și apă distilată. Apa se îndepărtează prin spălare cu alcool și eter. Picnometrul se usucă într-un exsicator cu vid (se evită încălzirea, deoarece se poate schimba capacitatea picnometrului).

Se cîntărește picnometrul gol la balanța analitică. Cu ajutorul unei pipete se umple cu apă distilată, fiartă și răcită, astfel încît lichidul să nu includă bule de aer. Se închide picnome-

trul, se introduce într-un termostat și se aduce la temperatura dorită.

După circa 30 min se aduce lichidul la semn, absorbind excesul din capilar cu ajutorul unei benzi de hîrtie de filtru.

Se scoate picnometrul din baia termostatului, se șterge cu hîrtie de filtru, apoi cu piele de căprioară (evitînd încălzirea în palmă) și se cîntărește. Se calculează volumul picnometrului (V), cu relația:

$$V = \frac{m_a - m_0}{\rho_{apă}},$$

în care:

m_0 este masa picnometrului gol;

m_a — masa picnometrului cu apă;

$\rho_{apă}$ — densitatea apei la temperatura de lucru.

Se repetă operațiile descrise mai sus, începînd de la uscare, și prin cîntărire se află masa picnometrului umplut cu lichidul cercetat, m_x.

Cu aceste date se poate calcula densitatea:

$$\rho_4^t = \frac{m_x - m_0}{V} = \frac{m_x - m_0}{m_a - m_0} \rho_{apă}.$$

2. Determinarea densității lichidelor prin cîntărire hidrostatică

Determinarea se bazează pe legea lui Arhimede, în virtutea căreia greutatea unui corp solid cufundat într-un lichid scade aparent cu o valoare egală cu greutatea lichidului dezlocuit de el.

Aparatul cu care se face determinarea densității, bazat pe acest principiu, este balanța Mohr-Westphal, reprezentată în fig. 154.

Această balanță are brațele inegale, brațul mai lung *4* fiind divizat în zece părți egale, marcate prin crestături. În locul celei de-a zecea crestături se află un cîrlig de care poate fi suspendat un plutitor *5*, cu volum perfect cunoscut (etalonat în prealabil), prevăzut eventual cu un termometru. Brațul *4*, împreună cu plutitorul, sînt echilibrate de brațul scurt, care de fapt este un cilindru metalic *2*, prevăzut cu un șurub de reglare *3*.

În trusa balanței se află o serie de greutăți etalonate, de forma unor călăreți, notate în figură de la *I—IV*, care servesc la echilibrarea balanței, atunci cînd plutitorul este cufundat total într-un lichid.

Greutatea călărețului *I* este egală cu greutatea apei pe care o poate dezlocui plutitorul. Celelalte greutăți sînt în ordinea: 0,1; 0,01 și, respectiv, 0,001 din greutatea călărețului *I*.

Modul de lucru. Determinarea începe prin reglarea poziției de echilibru a balanței, plutitorul fiind cufundat în apă

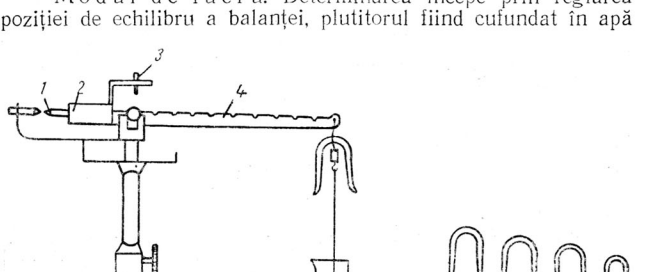


Fig. 154. Balanță Mohr-Westphal.

distilată, care se introduce în cilindrul *6*, perfect curat. Pentru echilibrare se suspendă la capătul brațului (la diviziunea 10) călărețul de mărimea *I*, iar reglarea fină a echilibrului se face cu ajutorul șurubului *3*.

Se scoate plutitorul, se usucă și se cufundă în lichidul cercetat, observîndu-se înclinația brațului balanței.

Dacă vîrful *1* se deplasează în sus, se așază călărețul *I* la diviziunea 9. Dacă vîrful *1* se deplasează în jos, rezultă că densitatea lichidului este cuprinsă între 1,0 și 0,9. Se manevrează în mod similar și ceilalți călărești pînă la stabilirea echilibrului.

Dacă, la echilibru, călărești sînt așezați ca în fig. 161 respectiv:

La diviziunea 9, călărețul *I* reprezentînd $1 \times 0{,}9 = 0{,}9$

La diviziunea 6, călărețul *II* reprezentînd $0{,}1 \times 0{,}6 = 0{,}06$

La diviziunea 3, călărețul *III* reprezentînd $0{,}01 \times 0{,}3 = 0{,}003$

densitatea lichidului este 0,9630.

După cum se vede, balanța Mohr-Westphal permite o determinare rapidă, citirea făcîndu-se direct pe brațul balanței. Pentru

ca rezultatele să fie exacte, determinarea trebuie să fie efectuată la temperatura de etalonare a plutitorului (marcată pe acesta). În acest scop, lichidul cercetat se aduce în prealabil la această temperatură.

3. Determinarea densității lichidelor cu ajutorul plutitorilor liberi

Această metodă se bazează în principiu tot pe legea lui Arhimede.

Aparatele care servesc la determinarea densității prin această metodă se numesc *areometre* sau *densimetre* și au forma din fig. 155.

Areometrele sînt confecționate din sticlă. Partea inferioară, în formă de sferă, conține o cantitate bine determinată de mercur sau alice de plumb. Partea superioară este un tub subțire de sticlă închis la capăt.

Fig. 155. Areometru.

Uneori, în interiorul părții centrale a areometrului se fixează un mic termometru, pe care se marchează, cu o linie roșie, temperatura de etalonare.

La introducerea areometrului într-un lichid, el se cufundă mai mult sau mai puțin, în funcție de densitatea lichidului. Cu ajutorul unor lichide de densitate cunoscută, areometrul se etalonează notînd pe gîtul areometrului densitatea corespunzătoare unei anumite adîncimi de cufundare.

Pentru a evita construirea unor areometre cu gîtul foarte lung se confecționează areometre cu greutăți diferite, corespunzătoare anumitor intervale de densitate.

Scara areometrului poate indica : densitatea, conținutul procentual dintr-o anumită substanță în soluție (alcoolmetre, zaharimetre etc.) sau concentrația în grade convenționale (de exemplu areometre Baumé).

Modul de lucru. Se spală bine areometrul cu o soluție alcoolică de săpun, se clătește cu apă multă și se usucă la aer sau se șterge cu o cîrpă.

Lichidul cercetat se introduce într-un cilindru curat și uscat și apoi se aduce la temperatura de etalonare a areometrului (cu ajutorul unei băi). Cînd lichidul a atins temperatura dorită, se

scoate cilindrul din baie și se introduce areometrul în lichid. Areometrul trebuie ținut de capătul superior al tubului; cufundarea în lichid se face foarte lent (astfel încît să nu fie udat deasupra diviziunii la care se va face citirea).

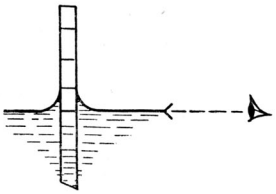


Fig. 156. Poziția ochiului la citirea densității cu ajutorul areometrului.

Se dă drumul tubului numai atunci cînd executantul simte că areometrul plutește; se evită astfel pericolul spargerii areometrului, care se cufundă brusc în cazul cînd densitatea lichidului este mult mai mică decît cea pe care o poate măsura areometrul respectiv.

Citirea se face numai după ce areometrul a încetat să oscileze, ochiul observatorului în timpul citirii găsindu-se la nivelul lichidului, ca în fig. 156.

F. DETERMINAREA VISCOZITĂȚII

La deplasarea straturilor unui lichid, unele față de altele, se produce o frecare internă, specifică fiecărui lichid, caracterizată prin proprietatea fizică numită *viscozitate*.

Se deosebesc *viscozitatea dinamică* sau *absolută* η, *viscozitatea relativă* μ, *viscozitatea cinematică* ν și *viscozitatea convențională*.

Unitatea de măsură a viscozității dinamice este un poise, simbol p $\left(\frac{g}{cm \cdot s}\right)$ și corespunde rezistenței pe care trebuie să o învingă două straturi de lichid cu suprafața de 1 cm², care se deplasează cu 1 cm/s la distanța de 1 cm unul față de celălalt.

Raportînd viscozitatea dinamică a unui lichid la viscozitatea dinamică a altui lichid se obține viscozitatea relativă (μ). Lichidul de referință este de obicei apa.

Raportul dintre viscozitatea dinamică a unui lichid și densitatea lui la aceeași temperatură se numește viscozitatea cinematică a lichidului respectiv.

Viscozitatea unui lichid cu densitatea 1 g/cm³ a fost luată drept unitate de măsură pentru viscozitatea cinematică. Această

unitate se numește stokes (St), iar dimensiunile ei rezultă din raportul

$$\left[\frac{\eta}{\rho}\right] = [\nu] = \frac{g}{cm \cdot s} \cdot \frac{cm^3}{g} = \frac{cm^2}{s}.$$

Deoarece această unitate este prea mare, practic se utilizează centistokes-ul (cSt), care este egal cu 0,01 stokes.

Viscozitatea convențională se exprimă în grade Engler (E_t) și reprezintă raportul dintre timpul de scurgere, din viscozimetrul Engler, a 200 ml produs cercetat, la o anumită temperatură, și timpul de scurgere a aceleiași cantități de apă distilată la temperatura de +20 °C.

Transformarea viscozității cinematice în viscozitate convențională, și invers, se face cu ajutorul unor formule aproximative de forma :

$$\nu = 7{,}24E_t = \frac{6.25}{E_t}\ cSt$$

Aparatele cu ajutorul cărora se măsoară viscozitatea, numite viscozimetre, sînt de diferite tipuri și permit, prin forma constructivă și modul de lucru, măsurarea viscozității în cele patru forme de exprimare menționate.

1. Măsurarea viscozității dinamice

Un aparat cu care se poate măsura viscozitatea dinamică a fluidelor (gaze sau lichide), într-un interval larg (de la 1/10 cP, pînă la 100 000 cP) este viscozimetrul Höppler.

Principiul metodei constă în determinarea timpului de cădere prin rostogolire, în fluidul respectiv, a unei bile cu diametrul și greutatea cunoscute, într-un cilindru înclinat cu diametru apropiat de acela al bilei.

Determinarea se face în condiții care asigură proporționalitatea între viscozitatea fluidului și viteza de cădere a bilei.

In fig. 157 este reprezentată schema unui viscozimetru Höppler de laborator.

In afară de piesele indicate în schemă, aparatul este dotat cu o trusă de bile, de diferite diametre, și greutăți, cu un cronometru, cu dopuri metalice și de cauciuc pentru închiderea tubului de cădere, cu un calibru inelar pentru identificarea bilelor, cu o pensetă pentru manevrarea bilelor, o pîlnie de filtrare, chei pentru desfacerea șuruburilor, garnituri, perii pentru curățirea tubului de cădere etc.

În trusa de bile se găsesc, de obicei, patru bile metalice și două de sticlă, corespunzătoare unui anumit domeniu de viscozitate (tabela 12) și notate de la *A* la *F*.

Modul de lucru. Înainte de a face determinarea, se curăță cu atenție tubul de cădere, dopurile acestuia și bilele. Spă-

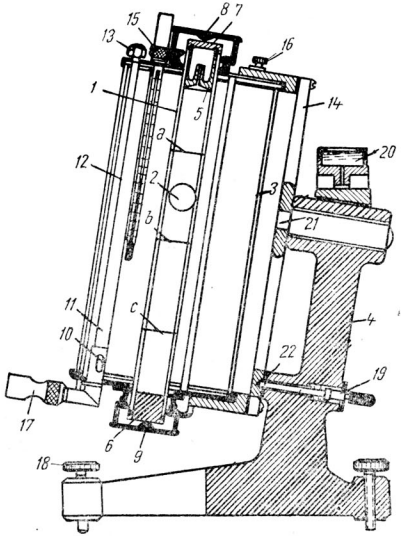


Fig. 157. Viscozimetrul Höppler:

1 — tub de cădere ; *2* — bilă ; *3* — manșon baie ; *4* — stativ metalic ; *5* — dop cu capilară ; *6* — dopul inferior ; *7* — dop metalic mic de închidere a capilarei ; *8, 9* — capace metalice ; *10, 11* — tuburi de intrare și ieșire a lichidului de termostatare ; *12* — tijă filetată ; *13* — piuliță ; *14* — furcă de fixare la stativ ; *15* — termometru ; *16* — dop filetat ; *17* — tuburi de racordare ; *18* — șuruburi de calaj ; *19* — șurub de fixare ; *20* — nivelă sferică ; *21* — lagăr ; *22* — vîrful șurubului de fixare ; *a, b, c* — reperele tubului de cădere.

larea tubului se face cu benzină, apoi cu amestec de alcool și eter (1 : 1) plus 5% amoniac. Uscarea se face cu un curent de aer filtrat printr-o cîrpă curată.

După ce s-a închis tubul de cădere *1* cu dopul inferior *6*, se umple tubul cu lichidul cercetat pînă la 2 cm sub marginea superioară și, cu penseta, se introduce bila corespunzătoare

Tabela 12

Domeniul de măsurare a viscozității pentru seria de bile a viscozimetrului Höppler

Bila	Intervalul de măsurare, cP	Bila	Intervalul de măsurare, cP
A	0,5 – 5	*D*	250 – 2 500
B	3 – 30	*E*	2 500 – 25 000
C	25 – 250	*F*	8 000 – 80 000

(aleasă astfel, încît timpul de cădere între reperele *a* și *c* să fie de minimum 30 s și de maximum 300 s).

Înainte de a fi introdus în aparat, lichidul de cercetat se filtrează și se încălzește cu 10 °C deasupra temperaturii la care se execută determinarea, pentru a elimina impuritățile mecanice și bulele de aer. La așezarea dopului *5*, lichidul trebuie să pătrundă în capilara acestuia. Se înșurubează capacele metalice *7*, *8*, *9* și se aduce lichidul la temperatura necesară determinării (în cazul aparatului reprezentat, acest lucru se realizează punînd în legătură manșonul-baie *3* cu un termostat, prin intermediul racordurilor metalice *10*, *11* și *17*).

Determinarea poate fi începută atunci cînd temperatura se menține constantă (cu abaterea de maximum 0,1 °C), timp de 15 min.

Determinarea propriu-zisă decurge astfel: Se aduce aparatul la orizontalitate, se așteaptă ca bila să ajungă la fund și se rotește manșonul-baie cu 180° în jurul axului de fixare la stativ (după ce s-a slăbit șurubul de fixare *19*). Se așteaptă ca bila să cadă la fund și se învîrtește din nou aparatul, aducîndu-l în poziția inițială de determinare. După ce s-a strîns șurubul de fixare *19* se controlează orizontalitatea.

Se pornește cronometrul în momentul în care bila este tangentă la reperul *a* și se măsoară timpul necesar pentru ca bila să ajungă tangentă la reperul inferior *c* (să străbată 100 mm).

Viscozitatea dinamică se calculează cu relația:

$$\eta = t \times (\rho_b - \rho_l) \times K$$

în care:

- η este viscozitatea dinamică, în cP;
- t — timpul de cădere, în s;
- ρ_b — densitatea relativă a bilei, dată în certificatul aparatului;
- ρ_l — densitatea relativă a lichidului, determinată cu areometrul;
- K — constanta bilei, dată în certificat.

2. Măsurarea viscozității relative

Cel mai simplu aparat utilizat la determinarea viscozității relative este viscozimetrul Ostwald, cu capilară cu două ramuri, reprezentat în fig. 158.

În funcție de domeniul de măsurare se utilizează capilare diferite, cu diametrul de : 0,4 ; 0,5 ; 0,7 ; 1,2 și 1,5 mm. Lungimea capilarei este de aproximativ 10 cm.

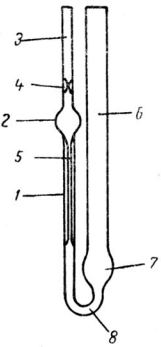


Fig. 158. Viscozimetrul capilar Ostwald : *1* – capilară ; *2* – bulă-rezervor ; *3* – prelungire tubulară a bulei rezervor ; *4* – reper circular ; *5* – reper circular ; *6* – ramură largă ; *7* – bulă-rezervor ; *8* – porțiunea curbată a tubului viscozimetric.

Principiul metodei constă în măsurarea timpului de scurgere a lichidului de cercetat și a lichidului etalon între cele două repere ale capilarului (*4* și *5*), la o anumită temperatură, menținută riguros constantă.

Modul de lucru. În aparatul perfect curat și uscat se introduce lichidul de cercetat (filtrat și, eventual, purificat). Lichidul se introduce în bula-rezervor *7*, cu ajutorul unei pipete bine etalonate, astfel încît la toate determinările să se ia exact același volum.

Se introduce aparatul într-un termostat și, după ce s-a obținut temperatura constantă la care se face determinarea, printr-un mijloc convenabil, se aspiră lichidul în ramura cu capilară, pînă deasupra reperului circular *4*, și se măsoară timpul de scurgere a lichidului între reperele *4* și *5*.

Se fac cîteva citiri și se repetă determinarea măsurînd timpul de scurgere pentru un lichid etalon cu viscozitatea (η_e) și densitatea (ρ_e) cunoscute.

În timpul determinărilor, aparatul trebuie să fie așezat perfect vertical. Pentru a nu obține rezultate eronate, determinările pentru lichidul etalon și pentru lichidul de cercetat trebuie să fie executate în condiții identice.

Viscozitatea relativă a lichidului se calculează cu relația :

$$\mu_l = \frac{\eta_l}{\eta_e} = \frac{t_l \rho_l}{t_e \rho_e},$$

în care :

μ_l este viscozitatea relativă a lichidului cercetat ;

η_l, η_e sînt viscozitatea dinamică a lichidului și a etalonului;
t_l și t_e — timpul de scurgere pentru lichid și, respectiv, etalon;
ρ_l și ρ_e — densitatea lichidului de cercetat și a lichidului etalon la temperatura de lucru.

3. Măsurarea viscozității cinematice

Aparatul cu ajutorul căruia se determină viscozitatea cinematică este un viscozimetru cu tub capilar Vogel-Ossag, a cărui schemă este reprezentată în fig. 159.

În principiu, aparatul este constituit dintr-un tub capilar prevăzut cu un rezervor superior și cu unul inferior. Pentru aducerea probei la temperatura de lucru, aparatul este prevăzut cu o baie de termostatare cu vizoare, pentru a putea urmări curgerea lichidului între cele două repere ale capilarei. Dintre accesoriile aparatului mai fac parte: două termometre pentru urmărirea temperaturii în baie și în rezervorul inferior al aparatului, o pompă de sticlă cu piston, pentru aspirarea lichidului din rezervorul inferior în rezervorul superior al capilarei, o trusă de capilare de diferite diametre, notate cu cîte o constantă (K), un agitator pneumatic pentru lichidul din baie, diferite dispozitive de închidere și fixare etc.

Modul de lucru. Se așază rezervorul inferior *1*, curat și uscat, pe suportul *18*, și se umple cu lichid pînă aproape de revărsare. Se înșurubează capacul *5* al rezervorului și se face legătura între tubul viscozimetrului *6* și pompa de sticlă *10*. Se aspiră puțin lichid în rezervorul superior al capilarei (trăgînd ușor pistonul pompei), se închide robinetul *12* și se montează capilarul în capacul rezervorului, prin intermediul armăturilor *4* și *9*.

Se introduce rezervorul, bine etanșat și fără a-l clătina în termostat, verificînd orizontalitatea aparatului (respectiv verticalitatea capilarei). Se introduce termometrul în locașul său și se încălzește baia termostatului la temperatura dorită. Se manevrează robinetul *12* astfel, încît să se facă legătura cu atmosfera pentru ca tot lichidul să se scurgă în rezervorul *1* și se face din nou legătura cu pompa. Cînd temperatura se menține constantă timp de 5 min, se aspiră lichidul în rezervorul superior al capilarei *7* și se restabilește legătura cu atmosfera. Prin ferestrele *17* se urmărește scurgerea lichidului în capilară, cronometrînd timpul în care lichidul coboară de la primul la cel de-al doilea reper.

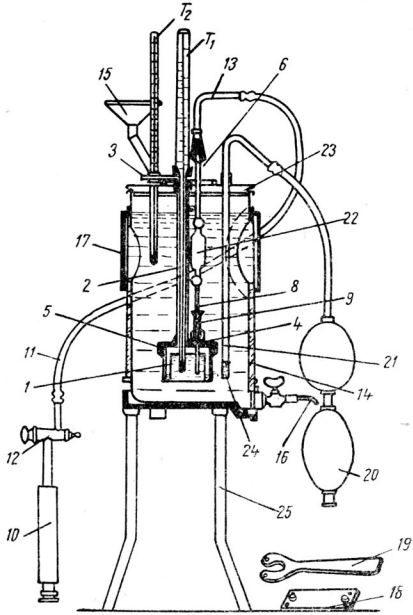


Fig. 159. Viscozimetru Vogel-Ossag :

1 — cameră cilindrică cu rezervor ; *2* — tubul metalic în care se introduce termometrul ; *3* — derivație tubulară laterală ; *4* — armătură cu filet ; *5* — capacul metalic al rezervorului ; *6* — tubul viscozimetric ; *7* — rezervor de măsurare ; *8* — capilara tubului viscozimetric ; *9* — armătură metalică ; *10* — pompă de sticlă cu piston ; *11* — tub de cauciuc ; *12* — robinet cu trei căi ; *13* — cot de sticlă ; *14* — baie termostat ; *15* — pîlnie metalică ; *16* — robinet metalic ; *17* — ferestre de observație ; *18* — suport pentru rezervor ; *19* — cheie ; *20* — pară de cauciuc ; *21* — tub metalic ; *22* — tub de cauciuc ; *23* — capacul băii ; *24* — orificiul tubului metalic ; *25* — trepiedul băii.

Capilarele se aleg astfel, încît valorile timpului minim de scurgere prin capilar să corespundă celor din tabela 13.

Tabela 13

Valorile timpului minim de curgere prin capilara viscozimetrului Vogel-Ossag

Constanta capilarei, K	Timpul minim de scurgere, s	Domeniul de măsurare a viscozității, cSt	Constanta capilarei, K	Timpul minim de scurgere, s	Domeniul de măsurare a viscozității, cSt
0,01	265	2,5 — 12	0,5	40	20 — 600
0,02	190	3,8 — 24	1	30	30 — 1200
0,05	120	6 — 60	mai mare decît 1	30	
0,1	85	8,5 — 120			

Timpul de curgere nu trebuie să depășească 20 min, pentru orice capilar.

Viscozitatea cinematică se calculează cu formula :

$$\nu = Kt,$$

în care :

ν este viscozitatea cinematică ;
K — constanta capilarului ;
t — timpul de scurgere determinat, în s.

4. Măsurarea viscozității convenționale

Unul dintre cele mai răspîndite aparate utilizate la determinarea viscozității convenționale (în special pentru produse petroliere și uleiuri vegetale) este viscozimetrul Engler, reprezentat schematic în fig. 160.

Modul de lucru. Înainte de a începe determinarea propriu-zisă se spală cu benzină rezervorul *2*, capacul și orificiul de scurgere al rezervorului, precum și tija de închidere și termometrele. Piesele se usucă în curent de aer cald, se spală apoi cu eter etilic, cu alcool și cu apă distilată și se usucă din nou.

Se pregătește produsul de cercetat în vederea determinării (se deshidratează prin agitare la cald cu clorură de calciu anhidră, se filtrează și se încălzește pînă aproape de temperatura la care se efectuează determinarea).

Se așază aparatul pe trepiedul său, se închide orificiul de scurgere cu ajutorul tijei *9* și se toarnă lichidul de cercetat în rezervor (puțin peste reperele acestuia).

Se aduce lichidul din rezervor la nivelul reperelor (prin ridicarea tijei *9*, se lasă să se scurgă lichidul pînă cînd, la o ușoară suflare pe suprafață, apar vîrfurile ascuțite ale celor trei repere).

Se introduce lichidul de încălzire în baia termostatului și se aduce produsul cercetat la temperatura necesară determinării. Cînd temperatura s-a menținut constantă timp de 5 min, se așază balonul de măsurare sub orificiul *6* de scurgere și se ridică tija de închidere, pornind simultan cronometrul care măsoară timpul necesar umplerii balonului cotat pînă la reperul care indică 200 ml.

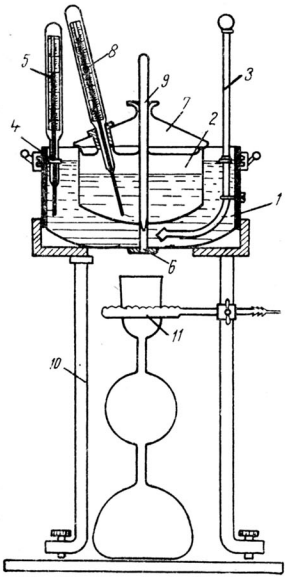


Fig. 160. Viscozimetru Engler :
1 — baie de încălzire ; *2* — rezervor ; *3* — agitator manual ; *4* — suportul termometrului ; *5* — termometru ; *6* — tub de scurgere ; *7* — capacul rezervorului ; *8* — termometrul rezervorului ; *9* — tijă de închidere ; *10* — trepied ; *11* — arzător.

Pentru calculul viscozității convenționale a produsului este necesar să se determine constanta în apă a aparatului.

Se utilizează relația :

$$^{\circ}E_{t^{\circ}} = \frac{t_s}{t_a},$$

în care :

$^{\circ}E_{t^{\circ}}$ este viscozitatea convențională a produsului la temperatura determinării (t°), în grade Engler ;

t_s — timpul de scurgere a 200 ml lichid la t °C, în s ;

t_a — timpul de scurgere a 200 ml apă distilată la 20 °C, în s.

G. DETERMINAREA PUNCTULUI DE FIERBERE

Temperatura la care presiunea vaporilor unui lichid devine egală cu presiunea mediului se numește *punct de fierbere*. Această constantă fizică are o deosebită importanță pentru caracterizarea purității și a identității substanțelor deoarece, în condiții de pre-

siune cunoscute, este funcție de greutatea moleculară și de structura substanței, de forțele de atracție dintre moleculele lichidului și de compoziția sa.

Punctul de fierbere scade cu presiunea (v. cap. Distilarea în vid).

În principiu, metoda de determinare a punctului de fierbere se bazează pe măsurarea temperaturii în timpul fierberii, de obicei în faza de vapori.

În acest scop se iau o serie de măsuri, privind construcția aparatului și modul de încălzire, pentru a evita supraîncălzirea lichidului, a vaporilor sau a termometrului.

Încălzirea se face în băi, balonul cu substanța cercetată fiind cufundat în baie numai pînă la nivelul lichidului din balon, pentru a evita supraîncălzirea vaporilor. Răcirea acestora se previne izolînd partea superioară a balonului și menținînd un debit suficient de vapori.

Pentru a asigura fierberea regulată și continuă se introduc în balon mici bucăți de porțelan poros, tuburi capilare închise la un capăt etc., pentru a provoca formarea unor centre de fierbere în lichidul încălzit.

Un aparat simplu pentru determinarea punctului de fierbere este cel reprezentat în fig. 161.

Acest aparat este alcătuit dintr-un balon cu gît larg *1*, cu înălțimea de 22 cm și cu diametrul gîtului de 4 cm, în care se fixează cu un dop eprubeta *2*, cu lungimea de 20 cm și diametrul de 2,7 cm.

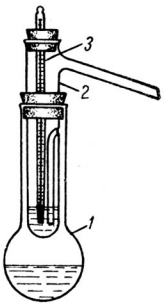


Fig. 161. Aparat pentru determinarea punctului de fierbere.

Această eprubetă este prevăzută cu un tub lateral pentru evacuarea vaporilor (aceasta trebuie să fie suficient de larg pentru a nu se produce suprapresiune în balon).

La jumătatea înălțimii eprubetei este sudat un tub care conduce vaporii către fundul eprubetei. La începutul fierberii, vaporii condensează în eprubetă, dar lichidul format ajunge repede la punctul de fierbere, datorită faptului că este încălzit atît de vaporii din exteriorul eprubetei cît și de cei care barbotează prin lichid. Astfel, rezervorul termometrului *3* este cufundat în lichidul în fierbere, iar cea mai mare parte a coloanei de mercur din capilară este imersată în vaporii care au aceeași temperatură.

Trebuie să se aștepte cîtva timp pentru a se stabili echilibrul termic, deoarece mercurul din termometru nu ajunge dintr-odată la nivel constant. După 5—10 min, temperatura devine

constantă și, dacă se asigură o fierbere uniformă, precizia măsurării poate ajunge la 0,001 °C (folosind termometrul Beckmann).

Deoarece, așa cum s-a mai arătat, temperatura de fierbere variază cu presiunea, la notarea punctului de fierbere trebuie să se indice în mod precis și presiunea la care s-a făcut determinarea.

Pentru aflarea punctului de fierbere al unei substanțe la presiuni foarte apropiate de 760 mm Hg, precum și în vid, se folosesc relații pe baza cărora s-au construit nomograme.

H. DETERMINAREA INDICELUI DE REFRACȚIE

Refractometria face parte dintre puținele metode fizice care permit analiza, cu o precizie foarte mare, a unor cantități mici de substanță, într-un timp minim.

Această metodă se bucură de o mare răspîndire, cu ajutorul ei efectuîndu-se multe determinări curente, de exemplu concentrația unei soluții apoase, puritatea unui compus, conținutul unui component dintr-un amestec de două și chiar de trei substanțe.

În prezent, împreună cu densitatea, temperatura de fierbere și de topire, indicele de refracție face parte dintre proprietățile a căror determinare este obligatorie pentru caracterizarea combinațiilor lichide.

Trebuie să se țină seamă, însă, că refractometria nu se poate substitui analizei chimice. Indicii de refracție ai unor impurități se pot compensa reciproc, astfel încît, numai pe baza determinării indicelui de refracție se poate trage greșit concluzia că substanța cercetată este pură. De asemenea, la măsurarea concentrației unui component, prezența altor substanțe poate mări sau micșora rezultatele (de exemplu, compoziția unui amestec de alcool metilic și alcool etilic se poate determina refractometric numai în absența apei, deoarece în prezența acesteia se obțin valori mai mari pentru alcool etilic).

Metodele refractometrice de analiză se pot aplica în special lichidelor puțin vîscoase, transparente, și care nu au volatilitate prea mare.

Se efectuează, însă, curent, măsurări refractometrice și asupra unor substanțe solide (sticlă, rășini etc.), sau asupra unor amestecuri consistente (unt, marmeladă etc.).

Asupra unor substanțe solide cristaline (de exemplu fenol, caprolactamă) se pot face determinări refractometrice numai după o topire prealabilă.

Aplicate atît amestecurilor simple cît și celor compuse, metodele refractometrice au găsit un domeniu larg de răspîndire în multe ramuri ale industriei (chimică, petrolieră, alimentară, farmaceutică etc.) și în laboratoare biologice și sanitaro-chimice.

Indicele de refracție variază mai mult sau mai puțin, o dată cu schimbarea compoziției unui amestec complex. Pe acest fenomen se bazează utilizarea metodelor refractometrice pentru controlul variației compoziției amestecurilor în cursul diferitelor procese tehnologice (distilare, hidrogenare etc.).

La amestecurile complexe cu mai mult decît doi componenți, pentru a se efectua o analiză cantitativă completă este necesar ca, pe lîngă indicele de refracție, să se determine și alte constante fizice. Refractometria permite însă, în foarte multe cazuri, să se determine unul sau doi dintre componenții amestecurilor complexe.

Refractometria se bazează pe proprietatea substanțelor transparente de a devia raza de lumină care le străbate. Gradul în care raza de lumină este deviată este specific fiecărei substanțe și este caracterizat prin indicele de refracție.

Aparatele cu ajutorul cărora se poate efectua măsurarea acestui indice se numesc refractometre.

Refractometrele — indiferent de tipul lor — folosesc, în general, o prismă sau un sistem de prisme care vin în contact, cu substanța. Trimițînd o rază de lumină prin acest sistem, ea va fi refractată de prismă și de substanța respectivă cu unghiuri diferite (pentru prismă-aer, acest unghi este constant și cunoscut) și în același timp, ea va fi reflectată de fețele prismei. Cînd lumina cade sub un anumit unghi se produce fenomenul de reflexie totală — raza de lumină nu mai străbate prisma și stratul de substanță, ci este trimisă înapoi. Aceste fenomene sînt urmărite cu ajutorul unei lunete mobile, prin rotirea căreia, în momentul în care începe reflexia totală, observatorul va vedea un cîmp luminat (zona în care lumina străbate prisma), alături de altul întunecat (în care lumina a fost reflectată total și nu mai ajunge la ochiul observatorului).

Pentru a observa această zonă, luneta va fi deplasată cu un unghi mai mare sau mai mic, în funcție de indicele de refracție a substanței care se pune pe suprafața prismei.

Mărimea acestui unghi se citește pe o scară aparte, care este gradată direct cu valorile corespunzătoare ale indicelui de refracție.

Pentru obținerea unor rezultate corecte este necesar să se utilizeze lumină de o anumită lungime de undă și prismele să fie menținute, în timpul determinării, la o anumită temperatură.

Respectarea acestor condiții este obligatorie, deoarece indicele de refracție depinde apreciabil atît de radiația luminoasă utilizată cît și de temperatura de lucru (de aceea, la notarea indicelui se menționează radiația și temperatura la care s-a făcut determinarea).

Radiația luminoasă utilizată curent este linia D a sodiului, care poate fi obținută din lumina de zi, sau artificială, absorbind celelalte radiații (cu ajutorul filtrelor), ori deviindu-le (cu ajutorul compensatoarelor).

Temperatura la care se mențin prismele în timpul determinării depinde de substanța analizată, însă pentru exprimarea indicelui de refracție, la majoritatea substanțelor lichide la temperatura ambiantă, se folosește temperatura de referință de 20 °C. Indicele de refracție se notează în acest caz cu n_D^{20}.

În cazul în care temperatura de lucru este apropiată de cea de referință se poate lucra și fără termostatare.

Aducerea la temperatura de referință, în acest caz, se poate face prin calcul, ținînd seama că, în funcție de natura lichidului, indicele de refracție are o variație constantă, scăzînd cu creșterea temperaturii. În medie, această variație are valoarea de 0,0005 unități pentru fiecare grad.

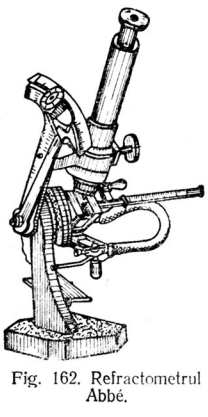


Fig. 162. Refractometrul Abbé.

În literatură există tabele cu astfel de corecții ($\Delta n_D^{20}/°C$) pentru o serie de substanțe uzuale.

În soluții apoase și la polialcooli, această variație este foarte diferită și nu se lucrează fără termostatare.

Cel mai obișnuit refractometru este cel de tip Abbé (fig. 162), a cărui piesă caracteristică este blocul de prisme constituit din două sisteme de prisme articulate care se suprapun, închizînd între ele lichidul de cercetat. Prismele sînt montate în cămăși metalice, prin care poate circula lichidul de termostatare, temperatura citindu-se cu ajutorul unor termometre. Suprafețele exterioare ale cămășilor metalice sînt nichelate, aurite sau paladate pentru a preveni acțiunea corosivă a substanțelor de analizat cu care vin în contact în timpul funcționării.

Pe scara refractometrului Abbé se pot citi direct valorile indicilor de refracție.

Acest tip de refractometru are o răspîndire largă în laboratoarele de chimie, deoarece se manipulează ușor și permite măsurarea indicilor de refracție într-un interval mare (1,3—1,7), cu cantități mici de substanță, cu precizie foarte mare și în timp scurt.

În scopul determinării indicelui de refracție a unui lichid se aduce lichidul de termostatare la temperatura de referință și se introduce lichidul de cercetat între prisme, strîngîndu-le puternic (orice neparalelism între prisme falsifică rezultatele). Oglinda de la baza refractometrului se potrivește astfel, încît cîmpul să fie luminat la maximum și să se vadă clar firele reticulare.

Se rotește apoi luneta mobilă, pînă cînd apare împărțirea cîmpului într-o parte întunecată și în alta luminată.

Dacă limita de separație apare colorată, se răsucește butonul compensatorului pînă cînd dispare colorația și se obține o delimitare clară a celor două cîmpuri.

Se aduce limita de separație a cîmpurilor la intersecția firelor reticulare și se citește indicele de refracție pe scara gradată.

În cazul cînd se urmărește determinarea indicelui de refracție la un solid (de exemplu la o bucată de sticlă), se taie în prealabil o piesă de circa 20×10 mm, cu fețele bine șlefuite.

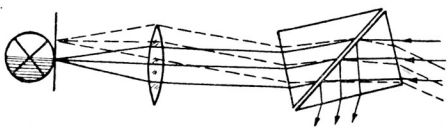


Fig. 163. Poziția prismelor refractometrului Abbé la măsurarea indicelui de refracție al solidelor.

Această piesă se prinde de prisma superioară a refractometrului, cu ajutorul unui lichid cu indice de refracție mare (balsam de Canada, brom-naftalină etc., care se găsește de obicei în trusa refractometrului). În fig. 163 se vede poziția prismelor în refractometru.

Dacă proba de măsurat este semifluidă sau se înmoaie ușor (cauciuc, parafină, marmeladă etc.), se poate aplica pe prismă fără intermediul altei substanțe.

Celelalte operații necesare determinării se execută așa cum s-a arătat mai înainte, la lucrul cu lichide.

După citire, indicele de refracție poate fi utilizat pentru determinarea purității substanței cercetate sau pentru determinarea compoziției unui amestec complex.

Conținutul impurităților se poate determina pe baza indicilor de refracție, considerînd amestecul ca o soluție diluată a impurității în substanța pură. Relațiile pe baza cărora se face calculul sînt următoarele:

$$x = \frac{n - n_{pur}}{K},$$

în care:

x este conținutul de impurități;

n și n_{pur} sînt indicii de refracție ai amestecului și ai substanței pure;

K este un coeficient stabilit de preferință experimental.

Pentru o evaluare aproximativă a impurităților se poate folosi relația:

$$V_{imp} = 100 \frac{n - n_{pur}}{n_{imp} - n_{pur}},$$

în care V_{imp} reprezintă conținutul de impurități în procente de volum.

Măsurînd indicele de refracție al unei soluții cu doi componenți (binară) se poate stabili concentrația acesteia, dacă se cunoaște variația indicelui de refracție cu compoziția.

Astfel de variații au fost studiate și stabilite minuțios pentru o serie de produse de importanță industrială, de exemplu soluții apoase de alcooli, glicerină, acizi, baze și săruri mai importante etc. Datele, sub formă de curbe sau de tabele, se găsesc în literatură și sînt folosite la analizele refractometrice.

În cazul cînd nu se găsesc date în literatură pentru variația indicelui de refracție cu compoziția sistemului de analizat, se efectuează o serie de determinări pe amestecuri etalon, preparate cu mare atenție și, cu ajutorul datelor obținute, se trasează curba etalon.

La prepararea soluțiilor etalon, măsurarea cantităților trebuie să se facă exact, luîndu-se toate precauțiile pentru a evita pierderile de substanță la transvazări sau prin evaporare. Se vor prepara probe de cel puțin cîteva grame, pentru ca erorile de dozare să fie cît mai mici.

Afară de exactitatea cu care s-au stabilit curbele etalon, precizia analizelor refractometrice depinde de diferența dintre indicii componenților și de exactitatea măsurătorilor care se efectuează.

La analiza unui amestec de trei componenți (ternar) se poate utiliza indicele de refracție, numai dacă se măsoară concomitent încă o constantă fizică (de exemplu: densitatea, tensiunea superficială, viscozitatea, constanta dielectrică, temperatura de

topire sau de fierbere), sau o caracteristică chimică a sistemului (concentrația unuia dintre componenți, aciditatea, alcalinitatea, gradul de nesaturație etc.).

În continuare se poate urmări un exemplu de analiză refractometrică a unui amestec de toluen și metil-ciclohexan, obținut la hidrogenarea toluenului.

Se procedează întîi la construirea unei curbe etalon compoziție-indice de refracție n_D^{20}. În acest scop, într-un cilindru gradat de 100 ml se introduc 20 ml metil-ciclohexan pur, căruia i s-a măsurat în prealabil n_D^{20}, peste care se adaugă 20 ml toluen pur, cu n_D^{20} cunoscut. Se agită bine și se determină indicele de refracție al acestui amestec pe o probă de 1—2 picături. Apoi se adaugă

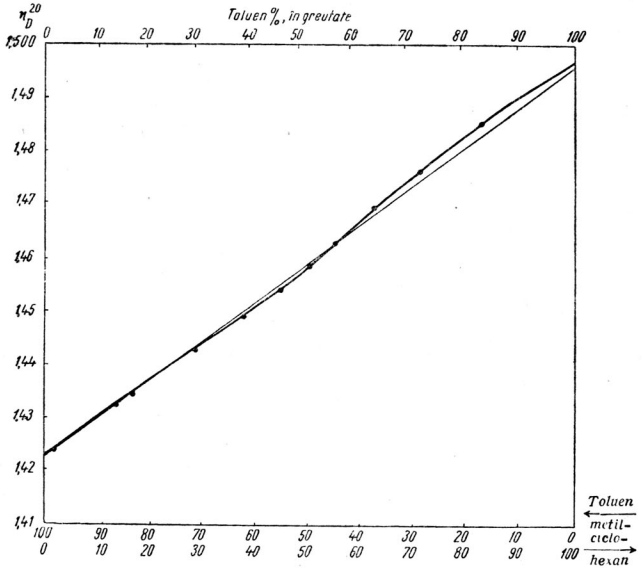


Fig. 164. Curbă de etalonare.

treptat porțiuni de toluen de cîte 20 ml, măsurîndu-se de fiecare dată indicele de refracție al amestecului rezultat. Se repetă această operație, pornind de la 20 ml toluen, diluîndu-l treptat cu metil-ciclohexan.

Se reprezintă datele compoziției în procente volumetrice — indice de refracție, obținîndu-se curba etalon din fig. 164.

Dispunînd de această curbă, se determină indicele de refracție al unui amestec oarecare, rezultat de la hidrogenare, și se citește pe diagramă compoziția în procente de volum a amestecului respectiv.

Pentru exemplificarea modului în care se aplică corecția de temperatură, se presupune că apa, cu care se face termostatarea, nu este suficient de rece și se efectuează determinarea la 24 °C. Indicele de refracție citit la această temperatură este 1,4324.

Se calculează indicele de refracție la temperatura de referință (20 °C), adăugînd 0,0005 unități pentru fiecare grad cu care se micșorează temperatura:

$$n_D^{20} = n_D^{24} + (24 - 20) \times 0{,}0005 = 1{,}4344.$$

Din punctul în care ordonata acestui indice întîlnește curba se duce o verticală și se citește compoziția amestecului: 84% metil-ciclohexan, sau 16% toluen rămas netransformat.

CAPITOLUL XI

LUCRĂRI CU SUBSTANȚE SOLIDE

Pentru o serie de lucrări de laborator cu caracter preparativ sau analitic este necesar să se utilizeze substanțe solide cu granule de anumite dimensiuni, bine cunoscute, în stare uscată sau cu umiditate cunoscută.

În acest scop, substanțele solide se supun operațiilor de măcinare, sortare, uscare.

Substanța care urmează să fie analizată trebuie să reprezinte o probă medie, luată conform normelor STAS corespunzătoare cu natura substanței, cu mărimea lotului etc. (v. cap. II).

1. Mărunțirea și sortarea

Pentru mărunțirea substanțelor solide se utilizează, în funcție de mărimea inițială și finală a granulelor, concasoare, mojare mecanice sau manuale, mori cu bile etc.

Dintre utilajele de mărunțire enumerate, în laboratoarele de chimie se întîlnesc cel mai des mojarele cu pistil confecționate din porțelan (fig. 165). Pentru aducerea unor cantități mici de substanțe dure, sub formă de pulbere, se utilizează mojare confecționate din agat (piatră semiprețioasă). La utilizarea acestor mojare, materialul se mărunțește prin frecarea pistilului de pereții mojarului. Se evită sfărîmarea prin lovire, pentru că pistilul se poate sparge.

Fig. 165. Mojar cu pistil.

Deoarece pentru analize și pentru o serie de reacții este necesară utilizarea substanțelor cu granule de anumite dimensiuni, materialul mărunțit se supune operației de cernere și sortare. Această operație se realizează cu ajutorul unor site cu ochiuri de dimensiuni cunoscute. În cazul cînd se urmărește determinarea compoziției granulometrice (analiza granulome-

trică) a substanței, se utilizează o serie de site cu dimensiuni standard, cîntărindu-se întîi materialul introdus pe prima sită, cea mai rară (de obicei 100 g), și apoi diferitele fracțiuni rămase pe fiecare sită după un timp determinat de cernere. Cernarea se realizează manual sau cu ajutorul unor dispozitive de diferite construcții.

2. Uscarea substanțelor solide

În funcție de stabilitatea lor, substanțele solide pot fi uscate prin încălzire, la presiune joasă, sau la presiune și la temperatură normale. Substanțele stabile se usucă în etuve electrice, cu temperatura reglabilă. Uscarea se poate face și cu ajutorul unor lămpi emițătoare de radiații infraroșii, așezate la distanțe convenabile. Substanța se așază pe o sticlă de ceasornic, sau într-un cristalizator plat și se introduce în etuvă la temperatura necesară (fixată cu ajutorul termoregulatorului). Substanța se consideră uscată atunci cînd, menținută încă un timp oarecare în etuvă, nu mai scade în greutate. Substanța uscată se introduce într-un borcan curat și uscat, care se închide etanș.

Dacă substanța este instabilă la încălzire, uscarea se face la temperatură normală sub vid (de exemplu într-un exsicator cu vid) sau cu ajutorul unor substanțe avide de apă (într-un exsicator care conține, de exemplu, acid sulfuric concentrat). În acest caz, uscarea se face într-un timp mai îndelungat.

Substanțele cristalizate nehigroscopice care trebuie să fie uscate fără a pierde apa de cristalizare se usucă la temperatura și la presiunea normală. În acest scop, substanța se întinde pe o hîrtie de filtru, într-un strat de 8—10 mm, și se acoperă cu o altă hîrtie de filtru, păstrîndu-se într-un loc curat.

După cîteva ore, se îndepărtează hîrtia de deasupra, se amestecă substanța și se repetă operația de mai sus. Se procedează astfel, pînă cînd cristalele nu mai aderă la bagheta de sticlă cu care se face amestecarea.

3. Determinarea umidității substanțelor solide

Se cunosc mai multe metode de determinare a umidității substanțelor solide, cea mai răspîndită fiind metoda cîntăririi unei anumite cantități de substanță înainte și după uscare.

În acest scop se introduce o cantitate cîntărită de substanță (de obicei aproximativ 5 g) într-o fiolă uscată pînă la greutate constantă. Se cîntărește la balanța analitică și se introduce în

uscător cu capacul alături (metoda de uscare se alege în funcție de caracteristicile substanței). După un anumit timp se scoate fiola cu substanță, se acoperă cu capacul și se răcește într-un exsicator.

Se cîntărește și se repetă operația de uscare (un timp mai scurt), de răcire și cîntărire, pînă cînd greutatea nu se mai modifică. Diferența dintre greutatea substanței la început G_1 și greutatea acesteia după uscare G_2 reprezintă cantitatea de apă pierdută.

Umiditatea se calculează cu relația:

$$U^0/_0 = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100.$$

4. Determinarea densității corpurilor solide

Se cunosc o serie de metode de determinare a densității solidelor: metoda picnometrului, a plutirii, a cîntăririi hidrostatice etc., bazate în special pe cufundarea solidelor într-un lichid cu densitate cunoscută.

Lichidul se alege astfel, încît să nu reacționeze chimic cu substanța respectivă, să nu o solubilizeze, să-i umecteze perfect suprafața și să aibă densitatea mai mică decît aceasta (substanța să nu plutească la suprafață).

Determinarea densității cu ajutorul picnometrelor. Se folosesc picnometre (v. fig. 153), cu gît larg, și cu volumul determinat. Se cîntărește la început picnometrul gol, apoi se introduce o cantitate oarecare de substanță pulverizată și se cîntărește din nou. Se umple pînă la semn cu lichidul ales pentru determinare (utilizat și pentru etalonarea picnometrului) și se cîntărește din nou.

Dacă lichidul folosit este apa, densitatea ρ a substanței se calculează cu relația:

$$\rho_t^{t'} = \frac{m_s}{m_a + m_s - m_{ax}},$$

în care:

$m_s = m_x - m_0$ este masa substanței cercetate;

m_0 — masa picnometrului gol;

m_x — masa picnometrului cu substanța solidă cercetată;

m_{ax} — masa picnometrului cu substanță și apă;

m_a — masa picnometrului umplut numai cu apă.

Deoarece, în majoritatea cazurilor, pe suprafața substanței solide rămîn bule de aer care pot duce la erori mari, se adaugă agenți de umectare sau se fierbe în prealabil substanța cercetată în lichidul de imersiune.

5. Determinarea punctului de topire

Temperatura la care o substanță solidă trece în stare lichidă se numește *punct de topire*. Fiecare substanță pură cristalizată are un punct de topire caracteristic bine determinat, care se menține constant în tot timpul topirii.

Dacă substanța este impură, în timpul topirii se observă o coborîre, o „depresiune" a temperaturii. Diferența dintre punctul inițial de topire și cel atins la sfîrșitul procesului permite aprecierea gradului de puritate al substanței.

Datele obținute la determinarea punctului de topire permit de asemenea, aprecierea identității substanței cercetate cu o alta, cunoscută, și, în unele cazuri, dă indicații asupra structurii substanței.

Identitatea cu o substanță cunoscută se dovedește determinîndu-se punctul de topire al unui amestec din substanța cercetată și cea cunoscută („punct de topire mixt"). Dacă punctul de topire se menține constant (nu coboară), cele două substanțe sînt identice.

Determinarea punctului de topire, împreună cu refractometria, fac parte din operațiile cel mai des efectuate în practica lucrărilor de chimie organică, deoarece prezintă avantajul rapidității execuției, al preciziei și al economiei de substanță necesară pentru determinare.

Pentru a putea caracteriza o substanță pe baza punctului de topire este necesar ca, la temperatura respectivă, să nu se producă și fenomene chimice de descompunere, deoarece produsele de descompunere modifică punctul de topire.

După determinarea punctului de topire se lasă substanța să se răcească și să se solidifice și se repetă determinarea. Obținerea unor valori identice arată că substanța nu s-a descompus prin încălzire și topire.

Înainte de a efectua determinarea punctului de topire al unei substanțe necunoscute se încearcă fuzibilitatea acesteia, încălzind pe o spatulă o cantitate mică de substanță pînă la topire. Se poate

obține astfel o imagine aproximativă despre valoarea punctului de topire și despre eventualele fenomene de descompunere care se produc. În același timp se poate vedea dacă substanța este explozivă.

În timpul acestei operații, executantul trebuie să poarte neapărat ochelari de protecție.

Operații preliminare. Substanța de cercetat se usucă și se aduce sub formă de pulbere foarte fină prin mojarare într-un mojar de agat. Pentru determinări curente, uscarea și pulverizarea cristalelor se pot realiza simultan prin presare și frecare cu o spatulă pe o placă de porțelan poros. Apoi se introduce într-un tub capilar de sticlă cu pereți subțiri, cu diametrul de 1mm și lungimea de circa 50 mm, închis la un capăt (confecționarea lui a fost descrisă în Cap. IV).

Tubul capilar trebuie să fie perfect curat și uscat; de aceea, după tragerea capilarei, este indicat să se închidă la ambele capete și numai înainte de utilizare să se taie tubul la mijloc. Pentru a evita pătrunderea în tub a vaporilor de apă rezultați din arderea gazului metan, închiderea tubului se face cu o flacără punctiformă, fără a introduce restul tubului în flacără.

Curățenia tubului capilar este foarte importantă pentru obținerea unor rezultate exacte; de aceea, tuburile de sticlă din care se trag capilarele trebuie să fie spălate în prealabil cu amestec cromic, apoi cu apă distilată și trebuie uscate.

Pentru a introduce substanța în tubul capilar, acesta se cufundă în substanță cu capătul deschis. Substanța care a pătruns astfel în capilară se tasează, lăsînd tubul capilar să cadă de cîteva ori printr-un alt tub de sticlă cu diametrul de 6—8 mm și lungimea de 40—60 cm.

Coloana de substanță din tubul capilar trebuie să aibă o înălțime de aproximativ 4—6 mm.

Aparatura necesară și mersul determinării. Aparatele pentru determinarea punctului de topire prin încălzire în tub capilar sînt alcătuite, în general, dintr-o baie de încălzire cu lichid (sau un bloc metalic de încălzire), un termometru sensibil și, eventual, un sistem automat de semnalare a punctului de topire.

Diferitele tipuri de aparate diferă între ele prin modul în care se face omogenizarea temperaturii în baie (porțiunea în care se încălzește baia și felul în care se realizează circulația lichidului de încălzire).

Un aparat simplu, cunoscut în majoritatea laboratoarelor, este aparatul cu pereți dubli reprezentat în fig. 166.

Alegerea lichidului care se introduce în baia de încălzire depinde de valoarea punctelor de topire ce urmează să fie determinate. Pentru temperaturi pînă la 280—300 °C se utilizează, de cele mai multe ori, acid sulfuric concentrat. Acesta prezintă însă dezavantajul că este higroscopic și este foarte periculos în cazul cînd se sparge baia. Dacă acidul sulfuric se închide la culoare datorită impurificării cu substanțe organice, coloratia se înlătură introducînd în acid un cristal mic de azotat de potasiu și încălzind.

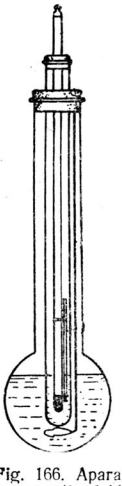


Fig. 166. Aparat cu pereți dubli pentru determinarea punctului de topire.

Tot pentru temperaturi pînă la 300 °C se pot utiliza ca lichide de încălzire uleiul de parafină sau alte fracțiuni de petrol cu punct înalt de fierbere.

Alte lichide recomandate pentru băi sînt amestecul eutectic de difenil-eter și difenil (denumire comercială Dowterm A) și uleiurile de silicon, care sînt necorosive, inodore, incolore, foarte termostabile, nehigroscopice și, totodată, foarte puțin toxice.

Pentru temperaturi cuprinse între —10 și 180 °C se poate folosi etilen glicolul, iar pentru intervalul de la 0 la 250 °C, trietilen-glicolul, — ambele solubile în apă și necorosive.

Pentru determinarea punctului de topire se fixează capilara în care se află substanța de termometru cu un inel de cauciuc, cu o sîrmă sau cu o picătură de acid sulfuric (prin aderență). Poziția capilarei trebuie să fie astfel, încît substanța să se găsească la jumătatea rezervorului termometrului. Termometrul, împreună cu capilarul, se montează în eprubetă cu ajutorul unui dop, astfel încît să nu atingă pereții eprubetei. Dopul trebuie să fie găurit, pentru a permite ieșirea aerului încălzit. După montarea eprubetei în balon, lichidul de încălzire trebuie să ocupe circa 2/3 din volumul acestuia.

Cu ajutorul unui bec de gaz se încălzește baia astfel, încît în 10—15 min temperatura să ajungă cu 20—30 °C sub temperatura de topire. În continuare, încălzirea se conduce cu grijă, pentru ca temperatura să crească cu 2—3 °C pe minut, iar cînd s-a ajuns cu 5 °C sub temperatura de topire, cu numai 0,5 °C pe minut.

Se observă cu atenție comportarea substanței, de preferință cu ajutorul unei lupe care mărește de 5—10 ori.

Se notează temperatura în momentul în care apare prima porțiune de fază lichidă (suprafața substanței se umezește) și, în continuare, pînă la sfîrșitul topirii (cînd dispar ultimele granule solide).

Notarea temperaturii pe tot acest interval este necesară deoarece, așa cum s-a mai spus, diferența dintre temperatura de topire inițială și cea finală indică gradul de puritate al substanței.

Se remarcă, în plus, că și la substanțele pure se observă un astfel de interval de temperatură, deși teoretic temperatura substanței pure se menține constantă în tot timpul topirii. Aceasta se datorește faptului că substanța din tubul capilar conduce căldura mai rău decît mercurul, din care cauză termometrul se încălzește mai repede decît substanța.

Metodele standardizate consideră ca punct de topire al substanțelor pure temperatura la care substanța începe să se topească.

De obicei se indică atît temperatura la care începe, cît și temperatura la care se termină topirea (de exemplu, punctul de topire al tetrabrom-*p*-xilenului este 248—250 °C).

La citirea temperaturii trebuie să se țină seamă că, în general, termometrele arată valoarea corectă a temperaturii, atunci cînd se cufundă în mediul a cărei temperatură se măsoară, întreaga coloană de mercur (rezervorul și capilarul). Deoarece acest lucru nu se poate realiza, la temperatura citită se adaugă o corecție pentru înălțimea coloanei de mercur care iese în afară.

Această corecție se calculează cu relația:

$$\Delta t = 0{,}00016\ n\ (t - t_0),$$

în care:

Δt este corecția;

n — numărul de grade al coloanei care iese în afară (°C);

t — temperatura citită la termometru;

t_0 — temperatura medie a coloanei care iese în afară, măsurată cu un al doilea termometru, suspendat astfel, încît rezervorul său să se găsească la jumătatea coloanei emergente.

Temperatura corectată t_c va fi:

$$t_c = t + \Delta t.$$

Unele termometre (cu tijă lungă și, în special, cele cu șlif) sînt etalonate astfel, încît dacă au tija cufundată în mediul a cărei temperatură se măsoară, corecția nu mai este necesară.

Utilizarea punctului de topire pentru aprecierea purității sau stabilirea identității unei substanțe este limitată de faptul că nu numai substanțele pure au punct de topire net, ci și unele amestecuri (în special cele eutectice). De asemenea, există substanțe cristalizate pure, cu un interval larg de topire, datorit, probabil, trecerilor dintr-o formă cristalină într-alta.

O altă limitare a metodei se datorește faptului că se cunosc cazuri cînd, la amestecarea a două substanțe diferite, se obține o creștere a temperaturii (nu o scădere), sau substanțele nu se influențează reciproc.

CAPITOLUL XII

TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII ÎN LABORATOARELE DE CHIMIE

Datorită aspectului variat al muncii laboranților din întreprinderile și laboratoarele de cercetare ale industriei chimice, posibilitățile de accidentare și, în consecință, măsurile de tehnică a securității muncii sînt diferite.

În cele ce urmează vor fi prezentate numai normele generale de protecție a muncii în laboratoarele de chimie.

1. Accidente posibile în laboratoare

Categoriile mari de accidente care se pot produce în laboratoare sînt următoarele: intoxicații, arsuri, traumatisme, electrocutări.

a. *Intoxicații*

După modul în care se produc intoxicațiile, se deosebesc:

a) Intoxicații acute, care se produc din cauza pătrunderii unei substanțe toxice în organism în interval scurt de timp și într-o cantitate care depășește limita admisă.

b) Intoxicații cronice, care rezultă în urma pătrunderii substanței toxice în organism în timp îndelungat, în cantități mici, care se acumulează.

Pătrunderea substanțelor toxice în organism se poate face pe trei căi:

1. Prin aparatul respirator, care este calea de acces a majorității substanțelor toxice care pot fi inspirate sub formă de gaze, vapori, fum, ceață sau pulbere.

2. Prin tubul digestiv, o dată cu alimentele sau cu apa.

3. Prin piele, prin care o serie de substanțe, ca: hidrocarburile, sulfura de carbon, tetraetil-plumbul, alcoolul metilic, mercurul etc. difuzează, ajung în sînge și, de acolo, trec în tot organismul.

b. *Arsuri*

După proveniență, arsurile pot fi de două feluri:

a) arsuri termice, rezultate din contactul cu corpuri fierbinți sau în urma aprinderii substanțelor inflamabile;

b) arsuri chimice, rezultate din contactul cu substanțe chimice caustice, cum sînt bazele concentrate, acizii concentrați, bromul etc.

c. *Traumatisme*

Prin lovire cu un corp solid se produc răni mai mult sau mai puțin grave. Acest fel de accidente pot proveni din manevrarea greșită a aparatelor grele, a buteliilor etc., din prelucrarea sau utilizarea greșită a sticlăriei, iluminarea insuficientă în locurile întunecoase, depozitarea materialelor în spațiul de circulație al laboratoarelor, din explozii etc.

d. *Electrocutare*

În laboratoarele de chimie se utilizează, de cele mai multe ori curent electric obișnuit, cu tensiunea de 120—220 V, care poate provoca electrocutări grave, chiar mortale.

Contactul cu curentul electric se poate produce datorită montării defectoase a aparatelor electrice (fără legătură la pămînt, prize defecte, cordoane insuficient izolate, legături neizolate etc.).

De asemenea, dacă printr-o defectare se face contact între partea electrică și carcasa metalică a aparatului, aceasta curentează la atingere.

Cazuri frecvente de electrocutare în laborator se întîlnesc atunci cînd personalul necalificat încearcă repararea unor aparate electrice sau a prizelor, fără a se lua în prealabil măsurile necesare (întreruperea curentului de la tablou, izolarea celui care lucrează, folosirea sculelor cu mîner izolat etc.).

2. Măsuri de protecție

Pentru prevenirea accidentelor enumerate se pot lua o serie de măsuri generale:

— Protecția personală.
— Manipularea corectă a utilajului.
— Manipularea corectă a substanțelor chimice.

a. *Protecția personală*

Protecția personală se asigură cu ajutorul unui echipament adecvat. Printre obiectele care fac parte din acest echipament, sînt: halatul, șorțul de cauciuc, mănușile de cauciuc, ochelarii, măștile de gaze, paravanele de protecție contra exploziilor.

H a l a t u l. Purtarea halatului este obligatorie pentru orice persoană care lucrează în laborator. Halatul se confecționează din pînză de bumbac, ușor de spălat, de preferință de culoare albă, încheindu-se în față (pentru a putea fi dezbrăcat ușor în caz de aprindere).

Halatul protejează îmbrăcămintea și pielea: de aceea, trebuie să fie întotdeauna curat, pentru a nu constitui el însuși o sursă de substanțe toxice sau inflamabile.

Halatul poate fi impregnat cu substanțe ignifuge.

Ș o r ț u l ș i m ă n u ș i l e d e c a u c i u c. Aceste obiecte se utilizează pentru executarea operațiilor în care există pericol de stropire cu substanțe caustice sau toxice, care difuzează prin piele (în special la transvazarea substanțelor corosive din recipiente mari, în altele, de uz comun). Mănușile trebuie să aibă mărimea și grosimea potrivită, deoarece altfel se pot produce accidente.

Astăzi, protecția mîinilor se poate realiza cu ajutorul unor pelicule aderente de material plastic, care se înlătură cu ușurință după utilizare.

O c h e l a r i i. Pentru protejarea ochilor de arsuri (prin stropire cu substanțe caustice sau aprinse) și de traumatisme (pătrunderea în ochi a unor substanțe solide rezultate din explozii, cioburi de la prelucrarea sticlei sau așchii de la sfărîmarea substanțelor solide) se folosesc ochelari. Aceștia pot avea lentile de sticlă obișnuită sau de sticlă incasabilă.

Purtarea ochelarilor este obligatorie în cazul transvazării lichidelor caustice (acizi, baze concentrate etc.) sau al sfărîmării substanțelor solide (în special a alcaliilor). Pentru aceste cazuri se pot utiliza ochelari de protecție cu lentile de sticlă obișnuită.

De asemenea, este obligatorie purtarea ochelarilor în cazul cînd există posibilitatea unei explozii, cînd ochii pot fi grav răniți datorită suflului exploziei, bucăților de sticlă împrăștiate și stropirii cu lichide fierbinți sau caustice. În aceste cazuri se vor utiliza numai ochelari cu lentile incasabile, deoarece ochelarii cu sticlă obișnuită pot răni ochii, spărgîndu-se în urma exploziei.

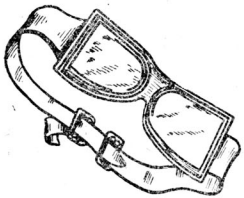


Fig. 167. Ochelari de protecție.

Ochelarii vor avea lateral o ramă de piele, pentru a proteja ochii din toate direcțiile (fig. 167).

Paravanele de protecție. Aceste paravane se utilizează pentru a izola pe executant de aparatura în care se prelucrează ori se obțin substanțe explozive, cum și de aparatele în care se pot produce stropiri cu lichide fierbinți sau caustice. Paravanele se confecționează din sticlă cu grosimea de 5—10 mm, acoperită obligatoriu, în partea dinspre manipulant, cu o rețea de sîrmă (fig. 168). În cazul în care se lucrează cu substanțe neinflamabile, paravanul poate fi confecționat și dintr-o placă groasă de plexiglas. Utilizarea paravanului nu exclude folosirea ochelarilor și a echipamentului personal de protecție.

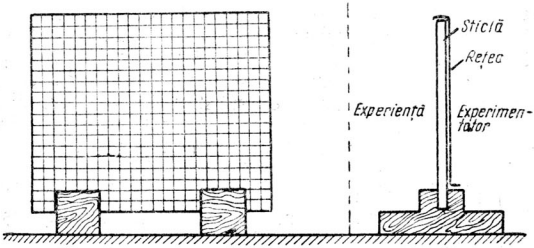


Fig. 168. Paravan de protecție prevăzut cu țesătură de sîrmă.

Măștile contra gazelor și contra prafului. Prin măsurile generale de securitate a muncii care se iau la amenajarea unui laborator și la montarea instalațiilor de laborator se urmărește realizarea unei atmosfere lipsite de gaze sau de vapori toxici.

Există totuși posibilitatea degajării unor cantități mari de gaze nocive, ca urmare a unei defecțiuni în funcționarea niște-lor,

de carbonat apreciată la 5,3 g direct într-un balon cotat de 1000 ml și se recîntărește fiola, stabilind prin diferență cantitatea exactă de carbonat care a fost introdusă în balon. Se agită cu circa 500 ml apă, pînă la dizolvarea carbonatului, se aduce la semn și se omogenizează.

Dacă s-au introdus în balon a grame carbonat de sodiu, factorul soluției preparate este:

$$f_{Na_2CO_3} = \frac{2 \times 10}{106} \times a = \frac{1}{5{,}3} \times a.$$

Soluția se păstrează în sticlă cu dop de cauciuc.

Observație. Se va evita introducerea carbonatului de sodiu în balonul cotat prin pilnie, deoarece carbonatul de sodiu anhidru formează cu apa o crustă tare, care astupă gîtul pilniei și se dizolvă foarte încet.

Dacă gîtul balonului este îngust, este preferabil ca în prealabil să se dizolve carbonatul într-un pahar cu circa 300 ml apă și apoi soluția să fie trecută cantitativ în balonul cotat.

Reactivul 13. *Clorură de bariu 0,1 n* $\left[\frac{M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O}}{2 \times 10} = \frac{244{,}30}{2 \times 10}\ g/l\right]$

Se cîntăresc pe o sticlă de ceasornic exact 12,215 g clorură de bariu cristalizată p. a., se introduc într-un balon cotat de 1 000 ml, se agită pînă la dizolvare, se aduce la semn și se omogenizează. Se păstrează în sticlă cu dop rodat. Factorul soluției este 1,000.

Reactivul 14. *Clorură de sodiu 0,1 n* $\left[\frac{M_{NaCl}}{1 \times 10} = \frac{58{,}454}{1 \times 10}\ g/l\right]$

Clorura de sodiu pentru analiză este foarte pură și conține cel mult urme de umiditate, care pot fi îndepărtate calcinînd clorura de sodiu într-un creuzet cu capac, introdus într-un cuptor electric la 500 °C.

Se cîntăresc la balanța analitică exact 5,8454 g clorură de sodiu uscată și răcită, se trec cantitativ într-un balon cotat de 1 000 ml, se dizolvă în apă și se aduce la semn.

Factorul soluției astfel preparate este practic 1,000 și nu se schimbă în timp, dacă păstrarea se face corect.

Reactivul 15. *Clorură cuproasă*, soluție amoniacală.

Într-o sticlă cu dop rodat de 1 l se introduc 200 g clorură cuproasă (Cu_2Cl_2), 250 g clorură de amoniu și 750 ml apă.

Înainte de întrebuințare se amestecă această soluție cu amoniac în proporție de trei volume soluție de clorură cuproasă și 1 volum de amoniac concentrat (densitatea 0,910).

Reactivul 16. *Clorură stanoasă.*

Se dizolvă 100 g clorură stanoasă în 400 ml apă caldă și se adaugă 200 ml acid clorhidric cu densitatea 1,19. După limpezire și răcire soluția se diluează cu apă distilată pînă la 1000 ml.

Reactivul 17. *Hidroxid de potasiu 0,1 n* $\left[\frac{M_{KOH}}{1 \times 10} = \frac{56{,}1}{1 \times 10}\ g/l\right]$

Se cîntăresc aproximativ 5,61 g KOH p. a., pe o sticlă de ceasornic și se spală cu puțină apă, pentru a îndepărta carbonatul format la suprafața hidroxidului.

Se trece hidroxidul într-o sticlă de 1 l cu dop de cauciuc și se adaugă 1000 ml apă distilată proaspăt fiartă și răcită. Se agită bine.

Determinarea factorului. Se măsoară, cu o pipetă sau cu o biuretă, 20 ml soluție de acid clorhidric 0,1 n, cu factorul f_{HCl}, se introduc într-un vas conic și se titrează cu soluția de hidroxid preparată, în prezența fenolftaleinei ca indicator.

Dacă s-au consumat pentru titrare N ml soluție de hidroxid, factorul se calculează cu relația:

$$f_{KOH} = \frac{20 \times f_{HCl}}{N}.$$

Reactivul 18. *Hidroxid de sodiu 0,1 n* $\left[\frac{M_{NaOH}}{1 \times 10} = \frac{40}{1 \times 10}\ g/l\right]$

Se cîntăresc aproximativ 4,0 g hidroxid de sodiu pentru analiză. Mai departe se procedează ca la reactivul 17.

Reactivul 19. *Iod soluție 0,1 n* $\left[\frac{M_{I_2}}{1 \times 10} = \frac{127}{1 \times 10}\ g/l\right]$

Într-un balon cotat de 1000 ml se introduc circa 25 g iodură de potasiu, se adaugă aproximativ 13 g iod și 500 ml apă distilată. Prin agitare, iodul se dizolvă total. Se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează. Soluția se păstrează la loc întunecos, într-o sticlă brună cu dop rodat.

Determinarea factorului. Operația se face prin titrare cu o soluție de tiosulfat 0,1 n (reactiv 27). În acest scop se iau cu biureta 20 ml soluție de iod, se aduc într-un vas de titrare, se adaugă 200 ml apă distilată și se titrează cu tiosulfat de sodiu 0,1 n cu factorul $f_{Na_2S_2O_3}$ pînă cînd culoarea soluției devine gălbuie. Se adaugă 1—2 ml soluție de amidon și se titrează mai departe cu tiosulfat pînă la dispariția colorației albastre.

Dacă pentru titrare s-au consumat N ml soluție de tiosulfat, factorul se află din următorul:

$$f_{J_2} = \frac{N \times f_{Na_2S_2O_3}}{20}$$

Reactivul 20. *Mixtură magneziană.*

Se dizolvă 50 g clorură de magneziu cristalizată ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) și 100 g clorură de amoniu în 300 ml apă distilată. Se adaugă 250 ml amoniac 10% (densitatea 0,96 g/cm³) și se diluează cu apă la 1000 ml. Se filtrează după 2—3 zile.

Reactivul 21. *Permanganat de potasiu 0,1 n* $\left[\frac{M_{KMnO_4}}{5 \times 10} = \frac{158{,}03}{5 \times 10}\ g/l\right]$

Se cîntăresc pe o sticlă de ceasornic aproximativ 3,160 g permanganat de potasiu p. a., se trece substanța într-o sticlă cu dop rodat și se diluează cu 1000 ml apă distilată. Se agită bine pentru dizolvarea completă a cristalelor.

Determinarea factorului. Operația se execută în felul următor: se iau 10 ml acid oxalic 0,1 n cu factorul $f_{(COOH)_2}$ (reactiv 3), se adaugă 5 ml acid sulfuric 1 : 3 și se titrează cu soluție de permanganat la cald (70—80 °C), la menținerea unei colorații slab roze.

Dacă s-au consumat pentru titrare N ml soluție, factorul se calculează lația :

$$f_{KMnO_4} = \frac{10 \times f_{(COOH)_2}}{N}.$$

Determinarea factorului se mai poate face și astfel :

Se cîntăresc prin diferență, la balanța analitică, în vase conice de titrare mai multe probe de 0,15—0,17 g oxalat de sodiu (cu greutatea g=0,15—g), uscat timp de două ore la 130 °C și răcit în exsicator.

Se dizolvă probele în cîte 25 ml apă, se adaugă cîte 10 ml acid sulfuric se încălzesc la 70—80 °C și se titrează la această temperatură cu soluția ermanganat de potasiu pînă cînd coloratia roz persistă 1—2 min.

Dacă s-au consumat la titrare N ml soluție, factorul se calculează cu ula :

$$f_{KMnO_4} = \frac{g}{6{,}707 \times N}.$$

Deoarece factorul soluției se modifică ușor, trebuie verificat o dată la le.

Reactivul 22. *Pirogalol, soluție alcalină.*

Se prepară următoarele soluții :

Soluția I : Se dizolvă 25 g pirogalol în 75 ml apă.

Soluția II : Se dizolvă 500 g hidroxid de potasiu cu 300 ml apă într-un cu dop de cauciuc.

Înainte de întrebuințare se amestecă soluțiile în proporțiile : 1 volum so- la 5 volume soluție II. Soluția de pirogalol se va prepara în cantități mici, turna repede în pipete, ferind-o de contactul prea îndelungat cu aerul, de- se degradează prin absorbția oxigenului.

Reactivul 23. *Reactiv Nessler.*

Se dizolvă 50 g iodură de potasiu în 50 ml apă fierbinte. Se adaugă o so- oncentrată și fierbinte de clorură mercurică (25 g dizolvate în apă fier- pînă cînd precipitatul format nu se mai dizolvă.

Se răcește și se filtrează. În filtrat se adaugă o soluție de 150 g hidroxid asiu în 300 ml apă distilată, se aduce amestecul la 1000 ml, cu apă disti- se mai adaugă 5 ml soluție concentrată de clorură mercurică.

Se lasă cîteva zile, pentru ca să se depună, într-o sticlă bine închisă cu dop ciuc.

Reactivul 24. *Soluție Petermann.*

Se dizolvă 173 g acid citric în 300—400 ml apă la cald. Se răcește soluția adaugă în porțiuni mici 536,9 ml amoniac cu $d_{15} = 0{,}960$. Temperatura so- n timpul reacției nu trebuie să depășească 30 °C (de aceea se adaugă amo- în porțiuni foarte mici și se răcește continuu). Se completează cu apă 1000 ml.

Reactivul 25. *Soluții etalon (fixanal).*

Pentru prepararea soluțiilor etalon cu factor exact 1,000, se găsesc în co- sub denumirea de fixanal, fiole închise etanș care conțin o cantitate de sub- cîntărită cu precizie, indicată în echivalenți-gram (v. Cap. I) pe fiolă și balajul acesteia (fig. 171). Fiolele de fixanal au forme diferite și sînt ționate din sticlă neutră sau din polietilenă.

În funcție de cantitatea de substanță conținută, dintr-o fiolă se pot prepara 1 l sau 500 ml de soluție 1 n, 2 n, 0,1 n etc., aducînd substanța cantitativ în soluție, într-un balon cotat de volum corespunzător normalității.

Pentru deschiderea acestor fiole și transvazarea conținutului lor fără pierderi este necesar să se ia o serie de măsuri speciale.

Astfel, pentru deschiderea fiolelor de sticlă subțire, a căror formă este cea din figura alăturată, se utilizează un aparat simplu, alcătuit dintr-o pîlnie înaltă care are la bază, exact în centru, un vîrf ascuțit confecționat dintr-o baghetă (fig. *a*). Acesta se sprijină pe fundul pîlniei, pe un disc care împiedică trecerea cioburilor de sticlă în balonul cotat.

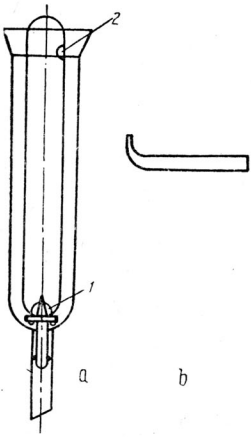


Fig. 171. Deschiderea fiolei de fixanal:
a – aparat pentru deschiderea fiolelor de fixanal; *b* – piesă care se adaptează la stropitor.

Pîlnia și anexele ei se spală bine cu apă distilată și se așază deasupra balonului cotat astfel, încît coada pîlniei să pătrundă în balon.

Exteriorul fiolei se spală de asemenea foarte bine cu apă distilată și fiola se lasă să cadă în pîlnie cu adîncitura de la bază (*1*) peste vîrful din fundul pîlniei. După ce, în acest mod, fundul fiolei s-a spart, se prinde fiola de capătul superior, se ridică puțin și se sparge în partea de sus, lovind cu o baghetă ascuțită în adîncitura *2*. Prin această spărtură se suflă apă distilată dintr-un stropitor la care s-a adaptat piesa din fig. *b*, cu ajutorul căreia se poate obține un jet foarte fin de apă, care poate fi orientat și către capătul superior al fiolei.

După ce s-a spălat fiola perfect, se spală și pereții pîlniei, se îndepărtează pîlnia și se aduce cu grijă la semn, cu apă distilată, se omogenizează soluția și se păstrează de preferință în balonul cotat în care s-a preparat.

Reactivul 26. *Sulfat fero-amoniacal* (sare Mohr) 0,1 n

$$\left[\frac{M_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\cdot 6H_2O}}{1\times 10} = \frac{393}{1\times 10}\ g/l\right].$$

Într-un pahar Berzelius se introduc 39,3 g sulfat feroamoniacal cristalizat, peste care se adaugă o soluție rece de acid sulfuric, preparată din 250 ml apă și 50 ml acid sulfuric concentrat.

După dizolvarea sulfatului fero-amoniacal, soluția se trece cantitativ într-un balon cotat de 1000 ml și se aduce la semn cu apă distilată.

Determinarea factorului. Se iau 20 ml din soluția preparată, se introduc într-un vas de titrare, se adaugă 10 ml acid sulfuric 20% și 5 ml acid fosforic 25% și se titrează cu permanganat 0,1 n cu factorul f_{KMnO_4} pînă la apariția colorației roz persistente.

Dacă s-au consumat N ml pentru titrare, factorul soluției se calculează cu relația:

$$f_s = \frac{N \times f_{KMnO_4}}{20}.$$

Densitatea soluțiilor de amoniac în apă

Densitatea ϱ_4^{15}	Conținutul NH_3		Densitatea ϱ_4^{15}	Conținutul NH_3	
	% greutate	g/l		% greutate	g/l
1,000	0,00	0,0	0,940	15,63	146,8
0,998	0,45	4,5	0,938	16,22	152,1
0,996	0,91	9,1	0,936	16,82	157,4
0,994	1,37	13,6	0,934	17,42	162,7
0,992	1,84	18,2	0,932	18,03	168,1
0,990	2,31	22,9	0,930	18,64	173,4
0,988	2,80	27,7	0,928	19,25	178,6
0,986	3,30	32,5	0,926	19,87	184,0
0,984	3,80	37,4	0,924	20,49	189,3
0,982	4,30	42,2	0,922	21,12	194,7
0,980	4,80	47,0	0,920	21,75	200,1
0,978	5,30	51,8	0,918	22,39	205,6
0,976	5,80	56,6	0,916	23,03	210,9
0,974	6,30	61,4	0,914	23,68	216,3
0,972	6,80	66,1	0,912	24,33	221,9
0,970	7,31	70,9	0,910	24,99	227,4
0,968	7,82	75,7	0,908	25,65	232,9
0,966	8.33	80,5	0,906	26,31	238,3
0,964	8,84	85,2	0 904	26,98	243,9
0,962	9,35	89,9	0,902	27,65	249,4
0,960	9,91	95,1	0.900	28,33	255,0
0,958	10,47	100,3	0,898	29,01	260,5
0,956	11,03	105,4	0,896	29,69	266,0
0,954	11,60	110,7	0.894	30,37	271,5
0,952	12,17	115,9	0.892	31,05	277.0
0.950	12,74	121,0	0.890	31,75	282 6
0.948	13,31	126,2	0,888	32.50	288 6
0.946	13 88	131,3	0,886	33,25	294,5
0,944	14,46	136,5	0,884	34,10	301,4
0,942	15,04	141,7	0,882	34,95	308,3

Densitatea soluțiilor de hidroxid de sodiu în apă

Densitatea ϱ_4^{15}	°Bé	Conținutul NaOH		Densitatea ϱ_4^{15}	°Bé	Conținutul NaOH	
		% greutate	g/l			% greutate	g/l
1,000	0,00	0,08	0,78	1,060	8,21	5,41	57,29
1,010	1,44	0.95	9,57	1,070	9,49	6,31	67,47
1,020	2,84	1,83	18,69	1,080	10,74	7,21	77,81
1,030	4,22	2,72	27,97	1,090	11,97	8,10	88,23
1,040	5,58	3,61	37,51	1,100	13,18	9,00	99.00
1,050	6,91	4,51	47,30	1,110	14,37	9,90	109,91

Densitatea d_4^{15}	°Bé	Conținutul NaOH		Densitatea d_4^{15}	°Bé	Conținutul NaOH	
		% greutate	g/l			% greutate	g/l
1,120	15,58	10,80	120,98	1,330	35,98	29,90	397,63
1,130	16,68	11,70	132,24	1,340	36,79	30 84	413,24
1,140	17,81	12,60	143,67	1,350	37,59	31,79	429,18
1,150	18,91	13,50	155,29	1,360	38,38	32,74	445,30
1,160	20,00	14,40	167,09	1,370	39,16	33,70	461,62
1,170	21,07	15,32	179,20	1,380	39,93	34,66	478,31
1,180	22,12	16,22	191,35	1,390	40,68	35,64	495,35
1,190	23,15	17 22	203,69	1,400	41,43	36,62	512,64
1,200	24,17	18,02	216,24	1,410	42,16	37,60	530,22
1,210	25,16	18,93	229,03	1,4 0	42,89	38,60	548,12
1,220	26,15	19,83	241,90	1,430	43,60	39,61	566,37
1,230	27,11	20,73	254,98	1,440	44,31	40,62	584,97
1,240	28,06	21,64	268,29	1,450	45,00	41,65	603,91
1,250	29,00	22,55	281,81	1,460	45,68	42,69	623,24
1,260	29,92	23,46	295,53	1,470	46,36	43,73	642,82
1,270	30,83	24,36	309,42	1,480	47,03	44,77	662,63
1,280	31,72	25,28	323,52	1,490	47,68	45,81	682,61
1,290	32,60	26,19	337,89	1,500	48,33	46,86	702,96
1,300	33,46	27,11	352,44	1 510	49,97	47,92	723,53
1,310	34,31	28,03	367,19	1,520	49,60	48,97	744,33
1,320	35,15	28,96	382,32				

ANEXA 10

Indicii de refracție $n_D^{17,5}$ ai soluțiilor apoase de acizi, săruri și alcalii

Substanță dizolvată	Concentrația (grame substanță la 100 ml soluție)						
	2	4	6	8	10	15	20
HCl	1,33779	1,34227	1,34669	1,35102	1,35528	1,36565	—
HNO_3	1,33572	1,33816	1,34058	1,34298	1,34538	1,35144	1,35732
H_2SO_4	1,33572	1,33801	1,34023	1,34245	1,34465	1,34999	1,35513
H_3PO_4	1,33509	1,33688	1,33860	1,34031	1,34203	1,34616	1,35032
KCl	1,33589	1,33848	1,34106	1,34355	1,34598	1,35199	1,35778
NaCl	1,33667	1,34002	1,34232	1,34651	1,34963	1,35721	1,36446
$CaCl_2$	1,33788	1,34251	1,34703	1,35151	1,35589	1,36652	—
NH_4Cl	1,33709	1,34088	1,34459	1,34823	1,35181	1,36060	—
KNO_3	1,33508	1,33693	1,33872	1,34042	1,34212	1,34624	1,35029
$NaNO_3$	1,33541	1,33760	1,33974	1,34186	1,34393	1,34882	1,35353
K_2CO_3	1,33664	1,33991	1,34308	1,34612	1,34907	1,35605	1,36262
Na_2CO_3	1,33762	1,34172	1,34563	1,34945	1,35312	1,36159	—
KOH	1,33719	1,34101	1,34465	1,34803	1,35151	1,35921	1,36658
NaOH	1,33866	1,34388	1,34877	1,35334	1,35755	1,36773	—
NH_3	1,33416	0,33519	1,33631	1,33746	1,33865	1,34182	1,34531

Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de zaharoză (scara internațională din anul 1936)

Zaharoză % greutate	n_D^{20}	Zaharoză % greutate	n_D^{20}	Zaharoză % greutate	n_D^{20}	Zaharoză % greutate	n_D^{20}
0	1,33299	22	1,36719	44	1,4076	66	1,4555
1	1,33443	23	1,36883	45	1,4096	67	1,4579
2	1,33588	24	1,37059	46	1,4117	68	1,4603
3	1,33733	25	1,3723	47	1,4137	69	1,4627
4	1,33880	26	1,3740	48	1,4158	70	1,4651
5	1,4027	27	1,3758	49	1,4179	71	1,4676
6	1,34176	28	1,3775	50	1,4200	72	1,4700
7	1,34326	29	1,3793	51	1,4221	73	1,4725
8	1,34477	30	1,3811	52	1,4242	74	1,4749
9	1,34629	31	1,3829	53	1,4264	75	1,4774
10	1,34783	32	1,3847	54	1,4285	76	1,4799
11	1,34937	33	1,3865	55	1,4307	77	1,4825
12	1,35093	34	1,3883	56	1,4329	78	1,4850
13	1,35250	35	1,3902	57	1,4351	79	1,4876
14	1,35408	36	1,3920	58	1,4373	80	1,4901
15	1,35567	37	1,3939	59	1,4396	81	1,4927
16	1,35728	38	1,3958	60	1,4418	82	1,4954
17	1,35890	39	1,3978	61	1,4441	83	1,4980
18	1,36053	40	1,3997	62	1,4464	84	1,5007
19	1,36218	41	1,4016	63	1,4486	85	1,5053
20	1,36384	42	1,4036	64	1,4509		
21	1,36551	43	1,4056	65	1,4532		

REȚETE

Argintarea

Rețeta 1. Operația de argintare este precedată de curățirea suprafeței ce urmează a fi argintată (degresare etc.) și prepararea soluțiilor.

Curățirea sticlei

a) Sticla se spală cu caolinit foarte fin, lipsit de nisip, cu apă distilată, cu o soluție diluată de clorură stanoasă și din nou cu apă distilată.

b) Spălarea se mai poate face cu săpun, iar apoi cu o soluție de bicromat de potasiu și apă distilată. După spălare obiectul de sticlă se păstrează sub apă distilată.

Prepararea soluțiilor

Soluția 1. Se dizolvă 10 g azotat de argint în 50 ml apă distilată, se adaugă picătură cu picătură o soluție de amoniac pînă cînd precipitatul format la început se dizolvă. O soluție bine preparată are culoare ușor cafenie, opalescentă. Se lasă să decanteze, se filtrează și se diluează pînă la 1 l cu apă distilată.

Soluția 2. În 200 ml apă se dizolvă 20 g glucoză și 20 g sare Seignette. Se fierbe cîteva minute și se diluează la 1 l.

Cînd obiectul de sticlă este perfect curățit, se amestecă soluțiile în raportul 1 : 1 într-o cuvă, în care se introduce și obiectul de argintat, astfel încît acesta să fie complet acoperit de soluție. După circa 3 min, operația de argintare este terminată. Oibectul se spală cu apă distilată și se usucă la aer.

CHITURI ȘI CLEIURI PENTRU LIPIREA STICLEI ȘI A METALELOR CU STICLA

Rețeta 2. Se cîntărește 5 g gelatină, se lasă în apă rece timp de 24 ore. Se scurge excesul de apă și lucrînd la întuneric sau la lumină artificială, se adaugă peste gelatina umflată 1 g bicromat de potasiu și se amestecă bine.

Piesele care trebuie să fie încleiate se ung cu această masă, se strîng bine și se expun la lumina solară. Masa se întărește devenind impermeabilă atît pentru apă rece cît și pentru apă caldă.

Rețeta 3. Pentru lipirea sticlei pe metal (de exemplu cuva unui colorimetru în montura sa metalică), se prepară un chit din soluție de silicat de sodiu cu densitate 1,29 și pulbere fină de cretă. Se obține o masă consistentă care se aplică pe montura metalică, pe care se fixează imediat partea de sticlă. Se înlătură excesul de chit care este împins afară. Chitul se întărește în 10—15 ore.

Rețeta 4. Se amestecă 10 g litargă bine spălată cu 1 g glicerină pînă la obținerea unui amestec omogen, consistent. Înainte de aplicarea chitului piesele ce urmează a fi lipite se ung cu glicerină. Chitul se întărește repede și rezistă la acțiunea acizilor, alcaliilor și la majoritatea solvenților organici.

Rețeta 5. Se amestecă o soluție 50% de clorură de zinc cu oxid de zinc pînă la obținerea unei paste consistente. Chitul acesta se întărește într-un minut.

CHITURI REFRACTARE

Rețeta 6. *Chit de azbest și caolin.* Se utilizează vată de azbest și caolin în raportul 1 : 6 părți în greutate. Se udă vata de azbest, transformînd-o într-un terci, apoi se adaugă caolin și se amestecă bine.

Acest chit poate fi încălzit pînă la 1 000—1 100 °C.

Rețeta 7. *Chit de caolin.* Se consideră 10 părți în greutate caolin, care se amestecă cu 1 parte borax și cu apă pînă la consistența necesară. După chituire se arde lipitura pînă la 600—800 °C. Chitul suportă o încălzire pînă la 1 400 °C.

Rețeta 8. *Chit de clorură de argint.* Într-un creuzet de porțelan se topește clorură de argint și cu o baghetă de cuarț încălzită se unge locul în care trebuie să se facă lipitura. Acest loc se încălzește în prealabil. Chitul este foarte potrivit pentru lipirea sticlei cu cuarțul. Temperatura de topire este 455 °C.

UNSORI PENTRU ŞLIFURI ŞI DIZOLVANŢI PENTRU INDEPĂRTAREA VOPSELELOR

Reţeta 9. Se încălzeşte la 100—105 °C un amestec de 50 g vaselină albă, 10 g parafină, 30—40 g cauciuc natural, pînă la obţinerea unei topituri omogene. Dacă se lucrează vara, trebuie să se adauge mai multă parafină, iar iarna mai multă vaselină.

Reţeta 10. Se topesc 8—10 g glucoză sau dextrină cu 25 g glicerină. Unsoarea obţinută are consistenţa mierii şi rezistă la acţiunea hidrocarburilor şi a altor substanţe organice hidrofobe.

Reţeta 11. *Îndepărtarea vopselelor vechi de ulei sau lacuri.* Se amestecă două părţi amoniac soluţie concentrată şi o parte ulei de terebentină, se agită bine şi se umezeşte suprafaţa ce urmează să fie curăţită. După cîteva minute se poate şterge vopseaua cu o cîrpă.

Reţeta 12. *Vopsea neinflamabilă.* Se prepară amestecînd bine 25 părţi sulfat de bariu, o parte oxid de zinc, 20 părţi apă, 25 părţi silicat de sodiu.

Reţeta 13. *Vopsea refractară.* Se amestecă praf de aluminiu cu sticlă solubilă. Cu acest amestec se pot vopsi mantalele cuptoarelor şi etuvelor.

ANEXA 13

Nomogramă pentru determinarea numărului teoretic de talere cu ajutorul unui amestec de benzen şi dicloretan.

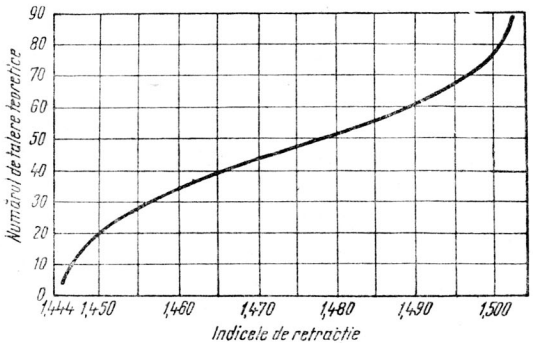


Fig. 172.

Pentru determinarea experimentală a numărului teoretic de talere se introduce în blază un amestec de benzen şi diclor-etan şi se stabileşte echilibrul coloanei lucrînd cu reflux total (fără colectare de condensat). Cînd echilibrul s-a stabilit se iau probe din condensat şi din amestecul de blază şi se determină indicii de refracţie respectivi (fig. 172).

Se notează pe curbă punctele care corespund valorilor indicelui de refracţie a probelor de distilat şi de lichid din blază. Distanţa dintre proiecţiile acestor două puncte pe axa ordonatelor dă numărul teoretic de talere corespunzător coloanei respective.

Tabelă orientativă pentru determinarea cantitativă a cationilor

Ionul	Metode gravimetrice		Metode volumetrice	Metode colorimetrice	Alte metode	Bibliografie
	Forma de precipitare	Forma de cîntărire				
Ag	AgCl	aceeaşi	Argentometrie	Complexul de culoare galbenă format cu ditizonă se extrage cu tetraclorură de carbon	Nefelometrie	STAS 1084-52 (sau 1325-50) [2, p. 157, 344] [3, p. 131, 163, 167, 169]
Pb	$PbSO_4$ $PbCrO_4$ PbO_2 (electroliză)	aceeaşi aceeaşi aceeaşi	Iodometrie Permanganatometrie Cromatometria Potenţiometrie Conductometrie Complexometrie		Polarografie Separare anodică sub formă de PbO_2	[1, p. 417] [2, p. 386, 332] [3, p. 133, 152, 168, 211]
Hg	HgS Hg_2Cl_2 Hg (reducere cu acid ascorbic) Hg (reducere cu hiposulfit de calciu) Hg (electroliză) Hg $(JO_3)_2$	aceeaşi aceeaşi aceeaşi aceeaşi aceeaşi	Iodometrie Cerimetrie Titrare cu formare de precipitat Acidimetrie Alcalimetrie Complexometrie	Difenil-carbazonă Metoda Nessler ($KJ+NH_3$) Acid fosfomolibdowolframic		[2, p. 35, 361] [3, p. 133, 145, 160, 164]

Cu	Cu (electroliză) CuSCN CuS $Cu(OH)_2$ CuJ	aceeași aceeași Cu_2S sau CuO CuO aceeași	Iodometrie Titrare cu formare de precipitat Titanometrie Complexometrie	NH_4OH Ditizonă $K_4F_e(CN)_6$ Acid rubeanic	Polarografie	[1, p. 227, 379, 484] [2, p. 382, 334] [3, p. 142, 143, 147, 167, 195, 211, 215, 227]
Bi	Bi (electroliză) Bi(HCHO red.) $Bi(OH)CO_3$ BiOCl BiOJ $BiPO_4$ $Bi(OH)(HCOO)_2$ Bi_2S_3	aceeași aceeași Bi_2O_3 aceeași aceeași aceeași aceeași	Argentometrie Bromatometrie Complexometrie	$CS(NH_2)_2$ Ditizonă	Polarografie	[2, p. 443] [3, p. 134, 152, 157, 163]
Cd	Cd (electroliză) CdS $CdNH_4PO_4$	aceeași CdS, $CdSO_4$	Complexometrie	Ditizonă CdS coloidală	Polarografie	[2, p. 36] [3, p. 151, 159]
As	As_2S_3 As_2S_5 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	aceeași aceeași $Mg_2As_2O_7$ sau aceeași	Bromatometrie Iodometrie	Albastru de molibden $HgBr_2$ Sanger-Black) Molibdat de cocaină-stricnină	Polarografie cu depolarizare anodică	[1, p. 138, 425] [2, p. 333, 448] [3, p. 148, 227—229]
	Ag_3AsO_4	aceeași	Cerimetrie Permanganatometrie Argentometrie			

Ionul	Metode gravimetrice		Metode volumetrice	Metode colorimetrice	Alte metode	Bibliografie
	Forma de precipitare	Forma de cîntărire				
Sb	Sb (electroliză) Sb_2S_3	aceeaşi aceeaşi sau Sb_2O_3	Bromatometrie Cerimetrie Complexometrie Iodometrie Permanganatometrie	Sulfură	Polarografie	[1, p. 494] [2, p. 554] [3, p. 149, 161, 229]
Sn	$Sn(OH)_4$ SnS_2 Sn (electroliză)	SnO_2 SnO_2 Sn	Iodometrie Bromatometrie Clorometrie Complexometrie	Molibdat de amoniu Dimetil-glioximă	Polarografie	[1, p. 470] [2, p. 36, 544] [3, p. 211, 229]
Se	Se (reducere cu N_2H_4) Se (reducere cu SO_2, $FeSO_4$)	Se Se	Titrare cu formare de precipitat, cu indicarea electrometrică a punctului final		Polarografie	[3, p. 183]
Te	Te (reducere cu N_2H_4) Te (reducere cu SO_2, $NaHSO_3$)	Te Te			Polarografie	[3, p. 180, 183, 184]
Cr	$Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ Hg_2CrO_4 $BaCrO_4$ Ag_2CrO_4 $PbCrO_4$	Cr_2O_3 Cr_2O_3 aceeaşi aceeaşi aceeaşi	Permanganatometrie Iodometrie Complexometrie	Culoarea galbenă a cromatului Difenil-carbazidă==culoare violetă	Polarografie	[1, p. 137, 209, 334] [2, p. 340] [3, p. 171, 138]

Al	$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ $AlPO_4$	Al_2O_3 aceeași	Titrare complexometrică indirectă	Eriocrom-cianină R Alizarină Oxină Morină (luminescență)	Polarografie	[1, p. 119] [2, p. 132, 172, 136, 342, 438] [3, p. 137, 138, 141, 196]
Fe	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ Sare ferică bazică FeS	Fe_2O_3 Fe_2O_3 Fe_2O_3	Permanganatometrie Cromatometrie Iodometrie Complexometrie	Acid sulfosalicilic Tiocianat	Polarografie	[1, p. 108] [1, p. 113] [2, p. 159, 322, 319, 337, 340] [3, p. 135, 136, 192, 193, 196, 211, 216, 227]
Ni	Ni-dimetil-glioximă Ni (electroliză) $Ni(OH)_2$ NiS	aceeași sau NiO Ni NiO NiO	Sub formă de cianură complexă Cu indicarea electrometrică a punctului final Complexometrie	Dimetil-glioximă Ditiooxalat de potasiu	Polarografie	[1, p. 350—363] [2, p. 384] [3, p. 143, 150, 190, 211]
Co	Co (electroliză) CoS $Co(OH)_3$ $Co(Py)_4(SCN)_2$ *) Co α-nitrozo-β-naftol $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	Co Co, Co_3O_4, $CoSO_4$ aceeași aceeași aceeași sau $Co_2P_2O_7$	Sub formă de cianură complexă Cu indicarea electrometrică a punctului final Complexometrie	Dimetil-glioximă NH_4SCN $K_3Fe(CN)_6$	Polarografie	[1, p. 363] [3, p. 151, 158, 159]
Zn	ZnS $ZnNH_4PO_4$ Zn (electroliză) $Zn Hg(SCN)_4$	ZnS, ZnO $ZnSO_4$ aceeași sau $Zn_2P_2O_7$ aceeași aceeași	Bromatometrie și iodometrie Titrare cu formare de precipitat Complexometrie	Ditizonă Oxină Rezorcină $K_4Fe(CN)_6$	Polarografie	[1, p. 132] [2, p. 544, 35, 344] [3, p. 143, 151, 156, 160, 211]

*) Py=piridină.

Ionul	Metode gravimetrice		Metode volumetrice	Metode colorimetrice	Alte metode	Bibliografie
	Forma de precipitare	Forma de cîntărire				
Mn	MnS	MnS, Mn_3O_4, $MnSO_4$	Permanganatometrie	$H_4P_2O_7$	Polarografie complex de mangan (II) și oxalat	[1, p. 121, 302] [2, p. 338, 339, 438] [3, p. 143, 148, 151, 157, 191, 216, 222, 235]
	$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	aceeași $Mn_2P_2O_7$ Mn_3O_4	Complexometrie	o-Toluidină Benzidină		
	$MnO_2 \cdot nH_2O$			Metafosfat de mangan (II)		
Ti	$TiO_2 \cdot nH_2O$	TiO_2	Permanganatometrie	H_2O_2	Polarografie	[1, p. 138, 385] [2, p. 437] [3, p. 157]
	Cupferonat de Ti	TiO_2	Bromatometrie	Acid salicilic		
			Complexometrie	Timol		
Zr (+Hf)	$ZrO_2 \cdot nH_2O$	ZrO_2	Bromatometrie	Acid carminic	—	[1, p. 240, 400]
	Cupferonat de $Zr{=}Zr(C_6H_5N_2O_2)_4$		Prin intermediul acidului mandelic, indirect permanganatometrie sau cromatometrie	Galocianină Morină		
	$ZrO(H_2PO_4)_2$	ZrP_2O_7				
	Hidroxi-fenil-arsenat de $Zr{=}$ $=Zr(C_6H_4OHAsO_3)_2$	ZrO_2	Complexometrie			

Mo	MoS_3 $PbMoO_4$ Ag_2MoO_4 Hg_2MoO_4 MoO_2—ox$_2$ *)= $=MoO_2(C_9H_6ON)_2$	MoO_3 aceeași aceeași MoO_3 aceeași	Complexometrie	H_2O_2 (permolibdat) H_2S (MoS_3) $Na_2S_2O_3$ Fenil-hidrazină Xantogenat	Polarografie	[1, p. 223, 372] [3, p. 149]
W	$WO_3 \cdot nH_2O$ Hg_2WO_4 Benzidin-wolframat	WO_3 WO_3 WO_3		KSCN $TiCl_3$ Acid fosfowolframic Oxid coloidal	Polarografie	[1, p. 213, 149, 325]
V	$Hg_2(VO_3)_2$ Ag_2VO_4 $AgVO_3$	V_2O_5 aceeași aceeași	Permanganatometrie Iodometrie Cerimetrie Complexometrie	H_2O_2 (acid peroxivanadic) $(NH_4)\ MoO_4$ Acid fosfowolframic Difenil-carbazonă	Polarografie	[1, p. 147, 229, 348] [2 p. 538, 341, 443]
Nb + Ta	$(Nb_2O_5+Ta_2O_5) \cdot$ $\cdot nH_2O$ Tanin Cupferonă	$Nb_2O_5+Ta_2O_5$ $Nb_2O_5+Ta_2O_5$ $Nb_2O_5+Ta_2O_5$			Polarografie	[1, p. 248, 405]
Be	$Be(OH)_2 \cdot nH_2O$ $Be(NH_4)_2PO_4 \cdot 6H_2O$ $BeSO_4$	BrO $Be_2P_2O_7$ $BeSO_4$				[1, p. 413]
Ca	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	aceeași sau CaC_2O_4 sau	Permanganatometrie Iodometrie	$CaC_2O_4+Fe(SCN)_3$ Din $Ca_3(PO_4)_2$ ca fosfomolibdat ·	Polarografie Analiză în flacără	[1, p. 166, 173] [2, p. 138, 142, 326]

*) ox=oxichinolină.

Ionul	Metode gravimetrice		Metode volumetrice	Metode colorimetrice	Alte metode	Bibliografie
	Forma de precipitare	Forma de cîntărire				
	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$CaCO_3$ sau CaO sau $CaSO_4$ sau CaF_2	Complexometrie Alcalimetrie (titrare prin deplasare)	Din $CaWO_4$ ca fosfowolframat		
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$		Din azotit de calciu-nichel :		
	$CaMoO_4$	aceeași		a) cu alizarină		
	$Ca(JO_3)_2$	aceeași		b) cu acid picrolonic		
Sr	$SrC_2O_4 \cdot H_2O$	aceeași sau $SrCO_3$	Alcalimetrie (titrare prin deplasare)		Polarografie Analiză în flacără	[2, p. 326]
	$SrSO_4$	aceeași	Complexometrie			
	$SrCO_3$	aceeași				
	SrF_2	aceeași				
	$Sr(JO_3)_2$	aceeași				
Ba	$BaSO_4$	aceeași	Complexometrie		Nefelometrie Polarografie Analiză în flacără	STAS 4388-54 [2, p. 129, 345]
	$BaCrO_4$	aceeași				
	$BaC_2O_4 \cdot H_2O$	aceeași sau BaC_2O_4 sau $BaCO_3$				
	$Ba(JO_3)_2$					
Mg	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	aceeași sau $Mg_2P_2O_7$	Complexometrie	Chinalizarină		[1, p. 170]
	Oxinat de Mg	$Mg(C_9H_6ON)_2$		Oxină		[1, p. 171]
	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$	aceeași sau $Mg_2As_2O_7$		Din $MgNH_2PO_4$ ca fosfomolibdat		[2, p. 148, 149, 294]

Na	NaCl Na_2SO_4 Acetat de sodiu-zinc-uranil Acetat de sodiu-magneziu-uranil	aceeași aceeași cu 6,5 H_2O sau $NaU_2O_7 \cdot (ZnU_2O_7)_2$ aceeași cu 6,5 H_2O sau $NaU_2O_7 \cdot (MgU_2O_7)_2$	Alcalimetrie	Prin $NaZn[UO_2 \cdot (CH_3COO)_3 3nH_2O]$ Sub formă de $UO_2 \cdot K_2[Fe(CN)_6]$ sau prin colorimetrarea directă a combinației de mai sus, formată cu acetatul de zinc-uranil	Analiză în flacără Polarografie	[2, p. 172, 538]
K (Rb, Cs)	KCl K_2SO_4 K_2PtCl_6 $KClO_4$ Tetrafenil-borat de potasiu (kalignost) Hexanitrocobaltiat de potasiu și sodiu	aceeași aceeași aceeași aceeași aceeași sau KBO_2 aceeași	Alcalimetrie	Prin K_2PtCl_6 cu KJ (PtJ_4) Prin $K_3Co(NO_2)_6$ a) cu acid sulfanilic; b) cu —α-naftilamină c) cu tropeolină (azotit)	Polarografie Analiză în flacără	[2, p. 172, 538]
Li	LiCl Li_2SO_4 Li_3PO_4 Aluminat de litiu	Li_2SO_4 (I) aceeași aceeași $2Li_2O \cdot 5Al_2O_3$			Analiza în flacără Polarografie	[2, p. 538]
NH_4^+	NH_4Cl $(NH_4)_2PtCl_6$ Tetrafenilborat de amoniu	aceeași aceeași $NH_4B(C_6H_5)_4$	Alcalimetrie	KJ (Nessler) $AgNO_2$—tanin	Polarografie	[2, p. 295]

BIBLIOGRAFIE

Dîmov A. M., *Analiza tehnică a minereurilor și metalelor,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1952.

Alexeevski S. V., Golț R. K., Musakin A. P. *Analiza cantitativă,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1955.

Macarovici C. Gh., *Chimie analitică cantitativă,* ed. 2, București, Editura Tehnică, 1959.

Liteanu C., *Chimie analitică cantitativă,* ed. 2, București, Editura Tehnică, 1959.

Cimutov K. V., *Tehnica cercetărilor fizico-chimice,* trad. din l rusă, București, Editura Tehnică, 1957.

Bănățeanu I., Călușaru A., Slabu Z., *Metode fizico-chimice de analiză,* București, Editura Tehnică, 1961.

Berlin A. I., *Tehnica lucrărilor de laborator în chimia organică,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1955.

Herout V., Keil B., Protiva M. Hudlicky M., Ernest I., J. Gut, *Tehnica lucrărilor de laborator în chimia organică,* trad. din l. cehă, București, Editura Tehnică, 1959.

Groșev A. P., *Analiza tehnică,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1955.

Blajenova A. N., Ilinskaia A. A., Rapaport F. M., *Analiza gazelor în industria chimică,* trad, din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1957.

Nenițescu C. D., *Chimie generală,* București, Imprimeria OPED, C.F.R., 1949.

Esayan M., Esayan L., *Cromatografia gazelor,* București, Editura Tehnică, 1957.

Keulemans A. I., *Hromatografia gazov,* Moskva, Izdatelstvo Inostrannoi Literaturî, 1959.

Bányai E., Mázor L., Kocsis E., Rády Gy., *Tabele de calcul în chimia analitică,* trad. din l. maghiară, București, Editura Tehnică, 1961.

Bratu Em., *Ghid de laborator,* ed. 2. București, 1941.

Verhovski V. N., *Tehnica și metodica experiențelor de chimie în școli.* Vol. 1, trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1950.

Voskresenski P. I., *Tehnica generală a lucrărilor de laborator,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnică, 1949.

Solomon M., *Viscozimetrie și elemente de teorie a viscozității,* București, Editura Tehnică, 1958.

Joffe V. B., *Refractometrie pentru chimiști,* trad. din l. rusă, București, Editura Tehnica, 1958.

* * * *Manualul inginerului chimist,* vol. III, București, Editura Tehnică, 1953.

Drimuș I., *Tehnica securității muncii în laboratoarele de chimie,* București Editura Tehnică, 1954.

A. Dorabialska, *Lucrări practice de chimie fizică,* trad. din l. polonă, București, Editura Tehnică, 1958.